

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 2 日
Date of Application:

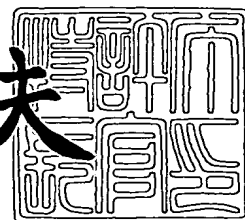
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 2 7 9 4 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 2 7 9 4 3]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04482

【提出日】 平成14年11月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 成行 書史

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像感光材料及びその画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤およびバインダーを含有する熱現像感光材料であって、前記感光性ハロゲン化銀の総沃化銀含有率が 40 mol % 以上 100 mol % 以下であり、かつ、前記感光性ハロゲン化銀の塗布量が銀量として 0.0005 g/m^2 以上 0.4 g/m^2 以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 2】 前記感光性ハロゲン化銀が、非感光性有機銀塩の存在しない状態で形成されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 3】 前記総沃化銀含有率が、90 mol % 以上 100 mol % 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】 前記塗布量が、銀量として 0.005 g/m^2 以上 0.1 g/m^2 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

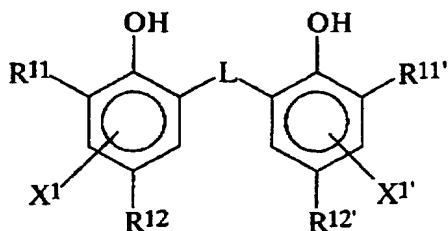
【請求項 5】 前記塗布量が、銀量として 0.005 g/m^2 以上 0.05 g/m^2 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 6】 前記感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズが、5 nm 以上 50 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 7】 支持体に対して感光性乳剤層側に一般式 (R) で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

一般式 (R)

【化 1】

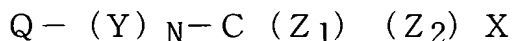


一般式 (R) において、 R^{11} および $R^{11'}$ は各々独立に炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表す。 R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表す。 L は $-S-$ 基または $-CHR^{13}-$ 基を表す。 R^{13} は水素原子又は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表す。 X^1 および $X^{1'}$ は各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。

【請求項 8】 前記一般式 (R) の R^{11} および $R^{11'}$ が、各々独立に炭素数 3 ～ 15 の 2 級または 3 級のアルキル基であることを特徴とする請求項 7 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 9】 支持体に対して感光性乳剤層側に下記一般式 (H) で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

一般式 (H)



上記一般式 (H) において、 Q はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、 Y は 2 価の連結基を表し、 N は 0 または 1 を表し、 Z_1 および Z_2 はハロゲン原子を表し、 X は水素原子または電子吸引性基を表す。

【請求項 10】 請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の熱現像感光材料を、波長 350 nm ～ 450 nm に発光ピーク強度を有する半導体レーザーを光源に用いて露光することを特徴とする熱現像感光材料の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料およびその熱現像感材を用いた画像形成方法に関する

ものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用を無くし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】

一般画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、医療用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要である上、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【0004】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、特許文献1および特許文献2および非特許文献1に記載されている。

【0005】

特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒（例、ハロゲン化銀）、還元剤、還元可能な銀塩（例、有機銀塩）、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温（例えば80℃以上）に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。特許文献3および特許文献4をはじめとする多くの文献に開示され

、そして熱現像感光材料による医療用画像形成システムとして富士メディカルドライイメージャーFM-DP Lが発売された。

【0 0 0 6】

有機銀塩を利用した熱画像形成システムの製造においては、溶剤塗布により製造する方法と、主バインダーとしてポリマー微粒子を水分散として含有する塗布液を塗布・乾燥して製造する方法がある。後者の方法は溶剤の回収等の工程が不要なため製造設備が簡単であり、かつ大量生産に有利である。

【0 0 0 7】

この様な有機銀塩を利用した画像形成システムは、定着工程がないため現像処理後の画像保存性、特に光が当たったときのプリントアウトの悪化が大きな問題であった。このプリントアウトを改良する手段として有機銀塩をコンバージョンすることによって形成したA g Iを利用する方法が、特許文献5および特許文献6に開示されている。しかしながらここで開示されたような有機銀塩をヨードでコンバージョンする方法では十分な感度を得ることが出来ず現実のシステムを組むことは困難であった。

その他A g Iを利用した感材としては、特許文献7～特許文献11等に記載があるが、いずれも十分な感度 / 被りレベルを達成できておらず、レーザー露光感材としての実用に耐えるものではなかった。このような沃化銀含有量の多いハロゲン化銀を使いこなす方法の開発が待たれていた。さらに、特許文献12には、青～紫外レーザー光を用いた画像形成法及び感光材料が公開されているが、A g Iを使用しておらず、感度的に不十分なものであった。

【0 0 0 8】

すなわち、カブリやプリントアウトの発生を抑えつつ、感度を低下させないという技術の開発は、日常から熱望されているものであった。

【0 0 0 9】

【特許文献1】

米国特許第3 1 5 2 9 0 4号明細書

【特許文献2】

米国特許第3 4 5 7 0 7 5号明細書

【特許文献 3】

米国特許 2 9 1 0 3 7 7 号明細書

【特許文献 4】

特公昭 4 3 - 4 9 2 4 号明細書

【特許文献 5】

米国特許 6 1 4 3 4 8 8 号明細書

【特許文献 6】

欧州特許第 0 9 2 2 9 9 5 号明細書

【特許文献 7】

国際公開第 9 7 / 4 8 0 1 4 号明細書

【特許文献 8】

国際公開第 9 7 / 4 8 0 1 5 号明細書

【特許文献 9】

米国特許 6 1 6 5 7 0 5 号明細書

【特許文献 1 0】

特開平 8 - 2 9 7 3 4 5 号明細書

【特許文献 1 1】

特許第 2 7 8 5 1 2 9 号明細書

【特許文献 1 2】

特開 2 0 0 0 - 3 0 5 2 1 3 号

【非特許文献 1】

B. シェリー (Shely) 著、「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Nebllette 第 8 版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第 2 頁、1996 年

【0 0 1 0】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、現像時間による感度、色調のばらつきが小さく、また色調の保存性が良好な画像形成材料を提供することである。これにより現像時間のばら

つきによる感度および色調のばらつきが小さくなり、安定した出力画像を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、以下の熱現像感光材料によって達成された。

<1> 支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤およびバインダーを含有する熱現像感光材料であって、前記感光性ハロゲン化銀の総沃化銀含有率が40mol%以上100mol%以下であり、かつ、前記感光性ハロゲン化銀の塗布量が銀量として0.0005g/m²以上0.4g/m²以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

<2> 前記感光性ハロゲン化銀が非感光性有機銀塩の存在しない状態で形成されたものであることを特徴とする前記<1>のいずれかに記載の熱現像感光材料。

<3> 前記総沃化銀含有率が90mol%以上100mol%以下であることを特徴とする前記<1>または<2>に記載の熱現像感光材料。

【0012】

<4> 前記塗布量が、銀量として0.005g/m²以上0.1g/m²以下であることを特徴とする前記<1>～<3>のいずれかに記載の熱現像感光材料。

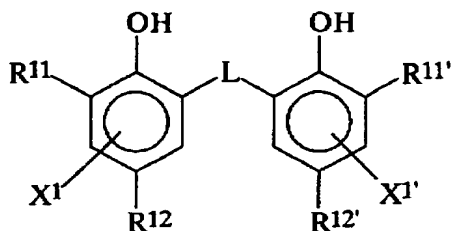
<5> 前記塗布量が、銀量として0.005g/m²以上0.1g/m²以下であることを特徴とする前記<1>～<4>のいずれかに記載の熱現像感光材料。

<6> 前記感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズが5nm以上50nm以下であることを特徴とする前記<1>～<5>のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【0013】

<7> 支持体に対して感光性乳剤層側に一般式(R)で表される化合物を含有することを特徴とする前記<1>～<6>のいずれかに記載の熱現像感光材料。
一般式(R)

【化 2】



一般式 (R) において、 R^{11} および $R^{11'}$ は各々独立に炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表す。 R^{12} および $R^{12'}$ は各々独立に炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表す。 L は $-S-$ 基または $-CHR^{13}-$ 基を表す。 R^{13} は水素原子又は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表す。 X^1 および $X^{1'}$ は各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。

【0014】

< 8 > 前記一般式 (R) の R^{11} および $R^{11'}$ が、各々独立に炭素数 3 ～ 15 の 2 級または 3 級のアルキル基であることを特徴とする前記 < 7 > に記載の熱現像感光材料。

【0015】

< 9 > 支持体に対して感光性乳剤層側に下記一般式 (H) で表される化合物を含有することを特徴とする前記 < 1 > ～ < 8 > のいずれかに記載の熱現像感光材料。

一般式 (H)



上記一般式 (H) において、 Q はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、 Y は 2 価の連結基を表し、 N は 0 または 1 を表し、 Z_1 および Z_2 はハロゲン原子を表し、 X は水素原子または電子吸引性基を表す。

【0016】

< 10 > 前記 < 1 > ～ < 9 > のいずれかに記載の熱現像感光材料を、波長 350 nm ～ 450 nm に発光ピーク強度を有する半導体レーザーを光源に用いて露光することを特徴とする熱現像感光材料の画像形成方法。

【0017】

本発明のように、感光性ハロゲン化銀の総沃化銀含有率を40mol%以上100mol%以下とすることで、カブリやプリントアウトの発生が抑えられるが、沃化銀含有率が多くなると、感度が低下するという問題を解消しなければならなかった。

本発明者らは、鋭意研究の結果、感光性ハロゲン化銀中のヨウ化銀含有率が高くなると、ヨウ化銀の溶解によって現像が抑制されることを明らかにした。結果として、ヨウ化銀含有率の少ないサンプルと、多く含有するサンプルとを同じ現像時間で現像した場合には、後者では見かけ上、感度が低下していた。

そこで本発明では、上記<1>、<4>および<5>のように、高ヨウ化銀含有の感光性ハロゲン化銀の塗布量を下げることで現像抑制を少なくし、現像進行性を改良したことで、上記問題の解決に至った。すなわち、早い時間で現像が完了することにより見かけ上の感度が良化した。さらに現像進行性を改良したことで、搬送のばらつき等により現像時間がばらついた場合でも、感度および色調のばらつきが小さい画像出力安定性に優れた熱現像感光材料となった。

また、熱現像感光材料中のハロゲン化銀の添加量は、他の組成物との配合を考慮しつつ適宜決定されるが、過剰なハロゲン化銀の添加は、カブリの発生を引き起こすため、ハロゲン化銀の添加量は、画像が形成できる限り少量であることが好まれる。さらに、全塗布銀量を減らすことは、コストダウンにつながり、より好ましい。

したがって、感光性ハロゲン化銀の塗布量を低くすることで、現像進行性が劣化することを抑え、カブリの発生を防止し、かつ安定した画像出力を導く結果となった。

【0018】

一方、感光性ハロゲン化銀の塗布量を下げた場合の問題として、感光サイトの減少による画質の低下が考えられるが、この問題については、上記<6>の発明のように、感光性ハロゲン化銀の粒子サイズを小さくすることで解消している。すなわち、総感光性ハロゲン化銀塗布量を下げたにもかかわらず、潜像を生成する感光サイトの数を減らさず、むしろ増やすことに成功した。これにより、画質の向上が図られた。

さらに、感度を上げる手段として、感光性ハロゲン化銀の調製方法を検討し、上記<2>の発明に至った。

また、沃化銀特有の吸光条件を利用し、波長350nm～450nmに発光ピーク強度を有する半導体レーザーを光源に用いて露光を行うことで感度を上げるという<10>に記載の発明を用いることにより、さらに感度に関する改善を図っている。

【0019】

加えて、熱現像感光材料は、ハロゲン化銀と還元剤との間の酸化還元反応により黒色の銀画像を形成しているため、上記<7>および<8>に記載の発明のごとく、還元剤を高活性なものとする事で、現像活性を高め、見かけ上の感度の向上が図られるような技術も導入した。

【0020】

このように、感光性ハロゲン化銀の総沃化銀含有率を40mol%以上100mol%以下とし、かつ、感光性ハロゲン化銀の塗布量を銀量として0.0005g/m²以上0.4g/m²以下とすることで、カブリやプリントアウトの発生を抑制でき、感度の低下を抑えることが可能となった上、現像時間による感度のばらつきが非常に少なく、また、色調および色調の保存性が良好であるという思いがけない効果をも得られることが分かった。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

【0022】

1. 熱現像感光材料

本発明の熱現像感光材料は、支持体上に、少なくとも、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、及びバインダーを含有し、前記感光性ハロゲン化銀の総沃化銀含有率が40mol%以上100mol%以下であり、かつ感光性ハロゲン化銀の塗布量が銀量として0.005g/m²以上0.4g/m²以下であることを特徴とする。

上記の如き特徴を有する本発明の熱現像感光材料は、現像時間による感度のば

らつきが非常に少なく、また、色調および色調の保存性が良好であるような画像形成材料を実現することが出来る。

以下、本発明の熱現像感光材料における各構成要素について詳細に説明する。

【0023】

1-1. 感光性ハロゲン化銀

本発明におけるハロゲン化銀の一部は、直接遷移によって光を吸収する層を有することが好ましい。本発明で用いられる露光波長である 350 nm～450 nm においては、六方晶系のウルツァイト構造または立方晶系のジnkブレンド構造を有する高沃化銀構造を持つことによってこの直接遷移の吸収が実現できることはよく知られている。しかしながらこのような吸収構造をもつハロゲン化銀は一般に低感度であり写真工業的には利用価値の低いものであった。

【0024】

1) 露光照度

本発明者の研究によれば、非感光性有機酸銀塩および還元剤を有する熱現像感光材料において、露光を大照度 (1 mW/mm^2 以上) で短時間 (1秒以下、好ましくは 10^{-2} 秒以下、更に、好ましくは 10^{-4} 秒以下) 露光することによって、このような高沃化銀含有感光材料で高感度・高鮮鋭度を達成することができる。

【0025】

2) 露光波長

本発明におけるハロゲン化銀は、350 nm～450 nm の間の波長に沃化銀結晶構造に由来する直接遷移吸収を示すことが好ましい。これらハロゲン化銀が直接遷移の光吸収を持っているかどうかは、400 nm～430 nm 付近に直接遷移に起因する励起子吸収が見られることで容易に区別することができる。

図1に本発明で好ましく用いられる沃化銀乳剤の光吸収を示す。420 nm 付近に高沃化銀の励起子に起因する吸収が見られるのが分かる。

【0026】

このような直接遷移光吸収型高沃化銀相は、単独で存在してもかまわないが、臭化銀乳剤、塩化銀乳剤、または沃臭化銀乳剤、沃塩化銀およびこれらの混晶のような 350 nm～450 nm の波長域において間接遷移吸収を示すハロゲン化銀

に接合して存在することも好ましく用いられる。

【0 0 2 7】

この様な直接遷移によって光を吸収するハロゲン化銀相は一般に強い光吸収を示すが、弱い吸収しか示さない間接遷移のハロゲン化銀相に比べて低感度であり工業的には利用されていなかった。

露光する波長としては、より好ましくは 3 7 0 n m ~ 4 3 0 n m であり、更に好ましくは 3 9 0 n m ~ 4 3 0 n m であり、特に好ましくは 3 9 0 n m ~ 4 2 0 n m である。

【0 0 2 8】

3) ハロゲン組成

本発明における感光性ハロゲン化銀は、総沃化銀含有率が 4 0 m o l % 以上 1 0 0 m o l % 以下である。好ましくは、9 0 m o l % 以上 1 0 0 m o l % 以下である。総沃化銀含有率が高いほど好ましい。

【0 0 2 9】

4) 粒子サイズ

本発明における感光性ハロゲン化銀は、その粒子サイズが 5 n m 以上 5 0 n m 以下であるとより好ましい特性を発揮する。より好ましくは 5 n m 以上 4 5 n m 以下、更に好ましくは 5 n m 以上 4 0 n m 以下、更には 5 n m 以上 3 0 n m 以下が好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の体積と同体積の球に換算したときの直径をいう。

【0 0 3 0】

5) 粒子形成方法

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217~0224に記載されている方法、特願平11-98708号、特開2000-347335号記載の方法も好ましい。

【0031】

6) 粒子形状

本発明で用いることができるハロゲン化銀粒子の形状としては、立方体、八面体、十二面体、十四面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に十二面体、十四面体が好ましい。でいう十二面体粒子とは、 $\{001\}$ 、 $\{1(-1)0\}$ 、 $\{101\}$ 面を有する粒子で、十四面体粒子とは、 $\{110\}$ 、 $\{101\}$ 、 $\{100\}$ 面を有する粒子である。十二面体および十四面体粒子は、共に任意の β 相および γ 相含有率を取ることができるが、少なくとも γ 相を含有することが好ましく、より好ましくは、平均 γ 層比率が 5 mol % 以上 90 mol % 以下、更に好ましくは、10 mol % 以上 70 mol % 以下、更に好ましくは、25 mol % 以上 50 mol % 以下であることである。

【0032】

上記の γ 相とは六方晶系のウルツァイト構造を有する高沃化銀構造を指し、 β 相とは立方晶系のジנקブレンド構造を有する高沃化銀構造を指す。

ここでいう平均 γ 相比率とは、C.R. Berry (ベリー) により提案された手法を用いて決定されるものである。この手法は、粉末 X 線回折法での沃化銀 β 相 (100)、(101)、(002) と γ 相 (111) によるピーク比を元にして決定するもので、詳細については例えば、Physical Review, Volume 161, Number 3, Page 848-851, 1967 年を参考にすることができる。

【0033】

7) 重金属

本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノ Fe 錯体が好ましい。

【0034】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【0035】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【0036】

六シアノ金属錯体の添加量は、銀 1 mol 当たり 1×10^{-5} mol 以上 1×10^{-2} mol 以下が好ましく、より好ましくは 1×10^{-4} mol 以上 1×10^{-3} mol 以下である。

【0037】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【0038】

なお、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の 96 質量%を添加した後から開始してもよく、98 質量%添加した後から開始するのがより好ましく、99 質量%添加した後が特に好ましい。

【0039】

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した

後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄(II)の銀塩は、AgIよりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

【0040】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表(第1~18族までを示す)の第8族~第10族の金属または金属錯体を含有することができる。

周期律表の第8族~第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。

好ましい含有率は銀1molに対し 1×10^{-9} molから 1×10^{-3} molの範囲である。

これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018~0024、特開平11-119374号段落番号0227~0240に記載されている。

【0041】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子(例えば $[\text{Fe} \cdot (\text{CN})_6]^{4-}$)、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平11-84574号段落番号0046~0050、特開平11-65021号段落番号0025~0031、特開平11-119374号段落番号0242~0250に記載されている。

【0042】

8) ゼラチン

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は500~60,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

【0043】

9) 化学増感

本発明は、固有感度を増加させる目的で強色増感剤と知られている種々化合物を用いることができる。本発明に用いる化合物としては、欧州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

【0044】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平7-128768号等に記載の化合物等を使用することができる。

特に本発明においてはテルル増感が好ましく、特開平11-65021号段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式 (II)、(III)、(IV) で示される化合物がより好ましい。

【0045】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1) 分光増感前、(2) 分光増感と同時、(3) 分光増感後、(4) 塗布直前等があり得る。特に分光増感後に行われることが好ましい。

【0046】

本発明で用いられる硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀 1 m o l 当たり $10^{-8} \sim 10^{-2}$ m o l、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ m o l 程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、p Hとしては5～8、p A gとしては6～11、温度としては40～95℃程度である。

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0047】

10) ハロゲン化銀の複数併用

本発明に用いられる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよ

いし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。

これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.210gE以上の差を持たせることが好ましい。

【0048】

11) 塗布量

感光性ハロゲン化銀の添加量は、感材1m²当たりの塗布銀量で示して、0.0005g/m²以上0.4g/m²以下であり、0.001~0.2g/m²であることがより好ましく、0.005~0.1g/m²であることが更に好ましく、更には0.005~0.05g/m²が好ましい。

有機銀塩中に含まれる銀1molに対しては、感光性ハロゲン化銀は0.0005mol以上0.3mol以下が好ましく、より好ましくは0.001mol以上0.15mol以下、さらに好ましくは0.005mol以上0.075mol以下、さらには0.005mol以上0.038mol以下である。

【0049】

12) 感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合

別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等がある。

この様に本発明におけるハロゲン化銀は、有機酸銀の存在しない状態で形成されたものであることが好ましい。また、混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

【0050】

13) ハロゲン化銀の塗布液への混合

本発明におけるハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F. Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章などに記載されているスタティックミキサーなどを使用する方法がある。

【0051】

14) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物

本発明における熱現像感光材料は、1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物を含有することが好ましい。

【0052】

本発明の熱現像感光材料に含有される1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物とは以下のタイプ1～5から選ばれる化合物である。

【0053】

(タイプ1)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらに2電子以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ2)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらにもう1電子を放出し得る化合物で、かつ同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上有する化合物。

(タイプ3)

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き結合形成過程を経た後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ 4)

1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き分子内の環開裂反応を経た後に、さらに 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ 5)

X-Y で表される化合物において X は還元性基を、Y は脱離基を表し、X で表される還元性基が 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き X-Y 結合の開裂反応を伴って Y を脱離して X ラジカルを生成し、そこからさらにもう 1 電子を放出し得る化合物。

【0054】

上記タイプ 1 およびタイプ 3～5 の化合物のうち好ましいものは、「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」であるか、または「分子内に、分光増感色素の部分構造を有する化合物」である。より好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」である。タイプ 1～4 の化合物はより好ましくは「2 つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物」である。

【0055】

タイプ 1～5 の化合物について詳細に説明する。

タイプ 1 の化合物において「結合開裂反応」とは具体的に炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がさらにこれらに付随してもよい。タイプ 1 の化合物は 1 電子酸化されて 1 電子酸化体となった後に、初めて結合開裂反応を伴って、さらに 2 電子以上(好ましくは 3 電子以上)の電子を放出し得る化合物である。

【0056】

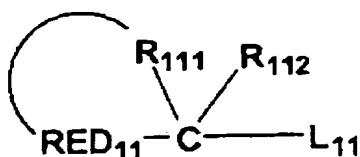
タイプ 1 の化合物のうち好ましい化合物は一般式(A)、一般式(B)、一般式(1)、一般式(2)または一般式(3)で表される。

【0057】

一般式 (A)

【化 3】

一般式 (A)

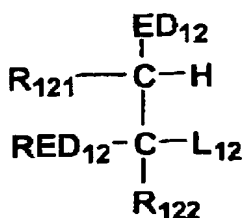


【0058】

一般式 (B)

【化 4】

一般式 (B)



【0059】

一般式 (A) において RED_{11} は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、 L_{11} は脱離基を表す。 R_{112} は水素原子または置換基を表す。 R_{111} は炭素原子 (C) および RED_{11} と共に、5 員もしくは 6 員の芳香族環 (芳香族ヘテロ環を含む) のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体、もしくはオクタヒドロ体に相当する環状構造を形成し得る非金属原子団を表す。

【0060】

一般式 (B) において RED_{12} は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、 L_{12} は脱離基を表す。 R_{121} および R_{122} は、それぞれ水素原子または置換基を表す。 ED_{12} は電子供与性基を表す。一般式 (B) において R_{121} と RED_{12} 、 R_{121} と R_{122} 、または ED_{12} と RED_{12} とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0061】

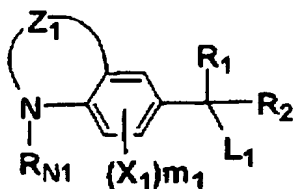
これら一般式(A)または一般式(B)で表される化合物は、RED₁₁またはRED₁₂で表される還元性基が1電子酸化された後、自発的にL₁₁またはL₁₂を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を2つ以上、好ましくは3つ以上放出し得る化合物である。

【0062】

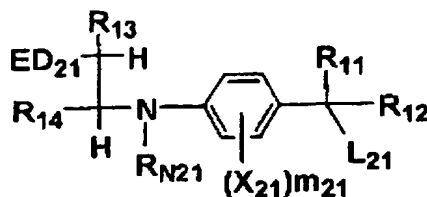
一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)

【化5】

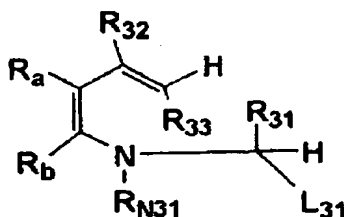
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)



【0063】

一般式(1)においてZ₁は窒素原子およびベンゼン環の2つの炭素原子と共に6員環を形成し得る原子団を表し、R₁、R₂、R_{N1}はそれぞれ水素原子または置換基を表し、X₁はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、m₁は0～3の整数を表し、L₁は脱離基を表す。一般式(2)においてED₂₁は電子供与性基を表し、R₁₁、R₁₂、R_{N21}、R₁₃、R₁₄はそれぞれ水素原子または置換基を表し、X₂₁はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、m₂₁は0～3の整数を表し、L₂₁は脱離基を表す。R_{N21}、R₁₃、R₁₄、X₂₁およびED₂₁は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。一般式(3)においてR₃₂、R₃₃、R₃₁、R_{N31}、R_a、R_bはそれぞれ水素原子または置換基を表し、L₃₁は脱離基を表す。但し

R_{N31}がアリール基以外の基を表す時、R_aおよびR_bは互いに結合して芳香族環を形成する。

【0064】

これら化合物は1電子酸化された後、自発的にL₁、L₂₁、またはL₃₁を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を2つ以上、好ましくは3つ以上放出し得る化合物である。

【0065】

以下、先ず一般式(A)で表される化合物について詳しく説明する。

一般式(A)においてRED₁₁で表される1電子酸化され得る還元性基は、後述するR₁₁₁と結合して特定の環形成をし得る基であり、具体的には次の1価基から環形成をするのに適切な箇所の水素原子1個を除いた2価基が挙げられる。例えば、アルキルアミノ基、アリールアミノ基(アニリノ基、ナフチルアミノ基等)、ヘテロ環アミノ基(ベンズチアゾリルアミノ基、ピロリルアミノ基等)、アルキルチオ基、アリールチオ基(フェニルチオ基等)、ヘテロ環チオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基(フェノキシ基等)、ヘテロ環オキシ基、アリール基(フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等)、芳香族または非芳香族のヘテロ環基(5員～7員の、単環もしくは縮合環の、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子のうち少なくとも1つのヘテロ原子を含むヘテロ環で、その具体例としては、例えばテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環、インドリン環、インドール環、インダゾール環、カルバゾール環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ベンズチアゾリン環、ピロール環、イミダゾール環、チアゾリン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、メチレンジオキシフェニル環等が挙げられる)である(以後、便宜上RED₁₁は1価基名として記述する)。RED₁₁は置換基を有していてもよい。

【0066】

本発明において置換基とは、特に説明がない限り、以下の基から選ばれる置換基を意味する。ハロゲン原子、アルキル基(アラルキル基、シクロアルキル基、

活性メチン基等を含む)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基(置換する位置は問わない)、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げられる。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0067】

RED₁₁として好ましくは、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、さらに好ましくはアリールアミノ基(特にアニリノ基)、アリール基(特にフェニル基)である。これらが置換基を有する時、置換基として好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基である。

但しRED₁₁がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの「電子供

与性基」を有していることが好ましい。ここに「電子供与性基」とは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチン基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基(例えばインドリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、チアゾリル基、ベンズチアゾリル基、インダゾリル基など)、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基(ピロリジニル基、インドリニル基、ペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基などで環状のアミノ基とも呼べる基)である。ここで活性メチン基とは2つの「電子求引性基」で置換されたメチン基を意味し、ここに「電子求引性基」とはアシル基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。

【0068】

一般式(A)において L_{11} は、具体的にはカルボキシ基もしくはその塩、シリル基、水素原子、トリアリールホウ素アニオン、トリアルキルスタニル基、トリアルキルゲルミル基、または $-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基を表す。ここにシリル基とは具体的にトリアルキルシリル基、アリールジアルキルシリル基、トリアリールシリル基などを表し、任意の置換基を有していてもよい。

【0069】

L_{11} がカルボキシ基の塩を表すとき、塩を形成するカウンターイオンとしてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられ、好ましくはアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンであり、アルカリ金属イオン(特に Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ イオン)が最も好ましい。

【0070】

L_{11} が $-CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基を表す時、ここに R_{C1} 、 R_{C2} 、 R_{C3} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アリー

ルチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基を表し、これらが互いに結合して環状構造を形成していてもよく、さらに任意の置換基を有していてもよい。但し、 R_{C1} 、 R_{C2} 、 R_{C3} のうち1つが水素原子もしくはアルキル基を表す時、残る2つが水素原子もしくはアルキル基を表すことはない。 R_{C1} 、 R_{C2} 、 R_{C3} として好ましくは、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基（特にフェニル基）、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環基、アルコキシ基、ヒドロキシ基で、具体的にその例を挙げると、フェニル基、p-ジメチルアミノフェニル基、p-メトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、メチルチオ基、フェニルチオ基、フェノキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基、N-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、モルホリノ基、チオモルホリノ基、ヒドロキシ基などが挙げられる。またこれらが互いに結合して環状構造を形成する場合の例としては1,3-ジチオラン-2-イル基、1,3-ジチアン-2-イル基、N-メチル-1,3-チアゾリジン-2-イル基、N-ベンジル-ベンゾチアゾリジン-2-イル基などが挙げられる。

- $CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基が、 R_{C1} 、 R_{C2} 、 R_{C3} についてそれぞれ上述した範囲内で選択された結果として、一般式(A)から L_{11} を除いた残基と同じ基を表す場合もまた好ましい。

【0071】

一般式(A)において L_{11} は、好ましくはカルボキシ基またはその塩、および水素原子である。より好ましくはカルボキシ基またはその塩である。

【0072】

L_{11} が水素原子を表す時、一般式(A)で表される化合物は、分子内に内在する塩基部位を有していることが好ましい。この塩基部位の作用により、一般式(A)で表される化合物が酸化された後、 L_{11} で表される水素原子が脱プロトン化されて、ここからさらに電子が放出されるのである。

【0073】

ここに塩基とは、具体的に約1～約10のpKaを示す酸の共役塩基である。例

例えば含窒素ヘテロ環類(ピリジン類、イミダゾール類、ベンゾイミダゾール類、チアゾール類など)、アニリン類、トリアルキルアミン類、アミノ基、炭素酸類(活性メチレンアニオンなど)、チオ酢酸アニオン、カルボキシレート($-\text{COO}^-$)、サルフェート($-\text{SO}_3^-$)、またはアミノオキシド($>\text{N}^+(\text{O}^-)-$)などが挙げられる。好ましくは約1～約8のpKaを示す酸の共役塩基であり、カルボキシレート、サルフェート、またはアミノオキシドがより好ましく、カルボキシレートが特に好ましい。これらの塩基がアニオンを有する時、対カチオンを有していてもよく、その例としてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。これら塩基は、任意の位置で一般式(A)で表される化合物に連結される。これら塩基部位が結合する位置としては、一般式(A)のRED₁₁、R₁₁₁、R₁₁₂の何れでもよく、またこれらの基の置換基に連結していてもよい。

【0074】

一般式(A)においてR₁₁₂は水素原子または炭素原子に置換可能な置換基を表す。但しR₁₁₂がL₁₁と同じ基を表すことはない。

R₁₁₂は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基(フェニル基など)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基など)、ヒドロキシ基、アルキルチオ基(メチルチオ基、ブチルチオ基など)、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、フェニル基、アルキルアミノ基である。

【0075】

一般式(A)においてR₁₁₁が形成する環状構造とは、5員もしくは6員の芳香族環(芳香族ヘテロ環を含む)のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造で、ここにヒドロ体とは、芳香族環(芳香族ヘテロ環を含む)に内在する炭素-炭素2重結合(または炭素-窒素2重結合)が部分的に水素化された環構造を意味し、テトラヒドロ体とは2つの、ヘキサヒドロ体とは3つの、オクタヒドロ体とは4つの、炭素-炭素2重結合(または炭素-窒素2重結合)が水素化された構造を意味する。水素化されることで芳香族環は、部分

的に水素化された非芳香族の環構造となる。

具体的には、ピロリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、ピラゾリジン環およびオキサゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、およびテトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環、オクタヒドロフェナントリジン環等が挙げられる。これらの環構造は任意の置換基を有していてもよい。

【0076】

R_{111} が形成する環状構造としてさらに好ましくは、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環であり、特に好ましくは、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環であり、最も好ましくはピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環である。

【0077】

一般式(B)において RED_{12} 、 L_{12} は、それぞれ一般式(A)の RED_{11} 、 L_{11} に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。但し、 RED_{12} は下記の環状構造を形成する場合以外は1価基であり、具体的には RED_{11} で記載した1価基名の基が挙げられる。 R_{121} および R_{122} は一般式(A)の R_{112} に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。 ED_{12} は電子供与性基を表す。 R_{121} と RED_{12} 、 R_{121} と R_{122} 、または ED_{12} と RED_{12} とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0078】

一般式(B)において ED_{12} で表される電子供与性基とは、 RED_{11} がアリール基を表すときの置換基として説明した電子供与性基と同じものである。 ED_{12} として好ましくはヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基

、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチン基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル基であり、さらにヒドロキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、およびこれら電子供与性基で置換されたフェニル基(例えばp-ヒドロキシフェニル基、p-ジアルキルアミノフェニル基、o,p-ジアルコキシフェニル基等)がより好ましい。

【0079】

一般式(B)において R_{121} と RED_{12} 、 R_{122} と R_{121} 、または ED_{12} と RED_{12} とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、5員～7員環の単環または縮合環で、置換もしくは無置換の環状構造である。 R_{121} と RED_{12} とが環状構造を形成するとき、その具体例としては、一般式(A)において R_{111} が形成する環状構造の例として挙げたものに加えて、ピロリン環、イミダゾリン環、チアゾリン環、ピラゾリン環、オキサゾリン環、インダン環、モルホリン環、インドリン環、テトラヒドロ-1,4-オキサジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-オキサジン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾ-1,4-チアジン環、2,3-ジヒドロベンゾフラン環、2,3-ジヒドロベンゾチオフェン環等が挙げられる。 ED_{12} と RED_{12} とが環状構造を形成するとき、 ED_{12} は好ましくはアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を表し、形成される環構造の具体例としては、テトラヒドロピラジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロイソキノリン環などが挙げられる。 R_{122} と R_{121} とが環状構造を形成するとき、その具体例としてはシクロヘキサン環、シクロペンタン環などが挙げられる。

【0080】

次に一般式(1)～(3)について説明する。

一般式(1)～(3)において R_1 、 R_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{31} は、一般式(A)の R_{112} と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。 L_1 、 L_{21} 、 L

31は、一般式(A)の L_{11} について説明した中で具体例として挙げた基と同じ脱離基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。 X_1 、 X_{21} で表される置換基としては、一般式(A)の RED_{11} が置換基を有する時の置換基の例と同じであり、好ましい範囲も同じである。 m_1 、 m_{21} は好ましくは0～2の整数であり、より好ましくは0または1である。

【0081】

R_{N1} 、 R_{N21} 、 R_{N31} が置換基を表す時、置換基としてはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、これらはさらに任意の置換基を有していてもよい。

R_{N1} 、 R_{N21} 、 R_{N31} は水素原子、アルキル基またはアリール基が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましい。

【0082】

R_{13} 、 R_{14} 、 R_{33} 、 R_a 、 R_b が置換基を表す時、置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基などである。

【0083】

一般式(1)において Z_1 が形成する6員環は、一般式(1)のベンゼン環と縮合した非芳香族のヘテロ環であり、具体的には縮合するベンゼン環も含めた環構造としてテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環であり、好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。これらは置換基を有していてもよい。

【0084】

一般式(2)において ED_{21} は、一般式(B)の ED_{12} と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。

【0085】

一般式(2)において R_{N21} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 X_{21} および ED_{21} のいずれか2つは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで R_{N21} と X_{21} が結合して形成される環状構造とは、好ましくはベンゼン環と縮合した5員～7員の非

芳香族の炭素環もしくはヘテロ環であって、その具体例としては、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環、2, 3-ジヒドロ-5, 6-ベンゾ-1, 4-チアジン環などが挙げられる。好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環である。

【0086】

一般式(3)において R_{N31} がアリール基以外の基を表す時、 R_a および R_b は互いに結合して芳香族環を形成する。ここに芳香族環とはアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基)および芳香族ヘテロ環基(例えばピリジン環基、ピロール環基、キノリン環基、インドール環基など)であり、アリール基が好ましい。該芳香族環基は任意の置換基を有していてもよい。

一般式(3)において R_a および R_b は、互いに結合して芳香族環(特にフェニル基)を形成する場合が好ましい。

【0087】

一般式(3)において R_{32} は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アミノ基などであり、ここに R_{32} がヒドロキシ基を表す時、同時に R_{33} が「電子求引性基」を表す場合も好ましい例の1つである。ここに「電子求引性基」とは、先に説明したものと同一であり、アシル基、アルコシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基が好ましい。

【0088】

次にタイプ2の化合物について説明する。

タイプ2の化合物において「結合開裂反応」とは炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がこれに付随してもよい。

【0089】

タイプ2の化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上(好ましくは2~6つ、より好ましくは2~4つ)有する化合物である。より好ましくは2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。吸着性基の数は、好ましくは2~6、さらに好ましくは2~4が良い。吸着性基については後述する。

【0090】

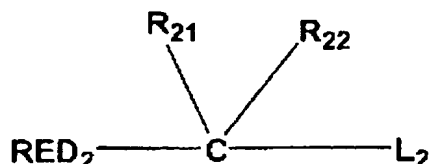
タイプ2の化合物のうち好ましい化合物は一般式(C)で表される。

【0091】

一般式 (C)

【化6】

一般式 (C)



【0092】

ここに一般式 (C) で表される化合物は、 RED_2 で表される還元性基が1電子酸化された後、自発的に L_2 を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を1つ放出し得る化合物である。

【0093】

一般式(C)において RED_2 は一般式(B)の RED_{12} と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。 L_2 は一般式(A)の L_{11} について説明したのと同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。なお L_2 がシリル基を表す時、該化合物は分子内に、2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。 R_{21} 、 R_{22} は水素原子または置換基を表し、これらは一般式(A)の R_{112} と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。 RED_2 と R_{21} とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。

【0094】

ここで形成される環構造とは、5員～7員の、単環もしくは縮合環の、非芳香族の炭素環またはヘテロ環であり、置換基を有していてもよい。但し該環構造が、芳香族環または芳香族ヘテロ環のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体もしくはオクタヒドロ体に相当する環構造であることはない。環構造として好ましくは、芳香族環または芳香族ヘテロ環のジヒドロ体に相当する環構造で、その具体例としては、例えば2-ピロリン環、2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、1, 2

ージヒドロピリジン環、1, 4-ージヒドロピリジン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、2, 3-ージヒドロベンゾチオフェン環、2, 3-ージヒドロベンゾフラン環、ベンゾ- α -ピラン環、1, 2-ージヒドロキノリン環、1, 2-ージヒドロキナゾリン環、1, 2-ージヒドロキノキサリン環などが挙げられ、好ましくは2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、1, 2-ージヒドロピリジン環、1, 2-ージヒドロキノリン環、1, 2-ージヒドロキナゾリン環、1, 2-ージヒドロキノキサリン環などであり、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、1, 2-ージヒドロキノリン環がより好ましく、インドリン環が特に好ましい。

【0095】

次にタイプ3の化合物について説明する。

タイプ3の化合物において「結合形成過程」とは炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-硫黄、炭素-酸素などの原子間結合の形成を意味する。

【0096】

タイプ3の化合物は好ましくは、1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続いて分子内に共存する反応性基部位（炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位）と反応して結合を形成した後に、さらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出し得ることを特徴とする化合物である。

【0097】

さらに詳細に述べるとタイプ3の化合物は、1電子酸化されて生成するその1電子酸化体（カチオンラジカル種、またはそこからプロトンの脱離により生成する中性のラジカル種）が、同じ分子内に共存する上記反応性基と反応し、結合を形成して、分子内に新たに環構造を有するラジカル種を生成する。そしてこのラジカル種から、直接もしくはプロトンの脱離を伴って、2電子目の電子が放出される特徴を有している。

そしてさらにタイプ3の化合物の中には、そうして生成した2電子酸化体がある場合、あるいは加水分解反応を受けた後に、またある場合には直接プロトンの

移動を伴う互変異性化反応を起して、そこからさらに1電子以上、通常2電子以上の電子を放出する場合がある。あるいはまたこうした互変異性化反応を経由せずに直接2電子酸化体から、さらに1電子以上、通常2電子以上の電子を放出する能力を有しているものも含まれる。

【0098】

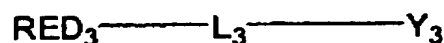
タイプ3の化合物は好ましくは、一般式(D)で表される。

【0099】

一般式 (D)

【化7】

一般式 (D)



【0100】

一般式(D)においてRED₃は1電子酸化され得る還元性基を表し、Y₃はRED₃が1電子酸化された後に反応する反応性基部位を表し、具体的には炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す。L₃はRED₃とY₃とを連結する連結基を表す。

【0101】

RED₃は一般式(B)のRED₁₂と同義の基を表し、好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基（特に含窒素ヘテロ環基が好ましい）であり、さらに好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族または非芳香族のヘテロ環基であり、このうちヘテロ環基に関しては、テトラヒドロキノリン環基、テトラヒドロキノキサリン環基、テトラヒドロキナゾリン環基、インドリン環基、インドール環基、カルバゾール環基、フェノキサジン環基、フェノチアジン環基、ベンゾチアゾリン環基、ピロール環基、イミダゾール環基、チアゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾイミダゾリン環基、ベンゾ

チアゾリン環基、3,4-メチレンジオキシフェニル-1-イル基などが好ましい。

RED_3 として特に好ましくはアリールアミノ基（特にアニリノ基）、アリール基（特にフェニル基）、芳香族または非芳香族のヘテロ環基である。

【0102】

ここで RED_3 がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの「電子供与性基」を有していることが好ましい。「電子供与性基」は先に説明したものと同一である。

【0103】

RED_3 がアリール基を表す時、そのアリール基の置換基としてより好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

【0104】

Y_3 で表される炭素-炭素2重結合部位を含む有機基（例えばビニル基）が置換基を有するとき、その置換基として好ましくは、アルキル基、フェニル基、アシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などであり、ここに電子供与性基として好ましくは、アルコキシ基、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよく、例えばトリメチルシリルオキシ基、t-ブチルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、フェニルジメチルシリルオキシ基などが挙げられる）、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、スルホンアミド基、活性メチン基、メルカプト基、アルキルチオ基、およびこれら電子供与性基を置換基に有するフェニル基である。

【0105】

なおここで炭素-炭素2重結合部位を含む有機基が置換基としてヒドロキシ基を有する時、 Y_3 は右記部分構造： $>C_1=C_2(-OH)-$ を含むことになるが、これは互変異性化して右記部分構造： $>C_1H-C_2(=O)-$ となっても良

い。さらにこの場合に、該C₁炭素に置換する置換基が電子求引性基である場合もまた好ましく、この場合Y₃は「活性メチレン基」または「活性メチン基」の部分構造を有することになる。このような活性メチレン基または活性メチン基の部分構造を与え得る電子求引性基とは、上述の「活性メチン基」の説明の中で説明したものと同一である。

【0106】

Y₃で表される炭素-炭素3重結合部位を含む有機基（例えばエチニル基）が置換基を有するとき、その置換基としてはアルキル基、フェニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などが好ましい。

【0107】

Y₃が芳香族基部位を含む有機基を表す時、芳香族基として好ましくは電子供与性基を置換基として有するアリール基（特にフェニル基が好ましい）またはインドール環基で、ここに電子供与性基として好ましくは、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよい）、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、活性メチン基、スルホンアミド基、メルカプト基である。

【0108】

Y₃がベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す時、ベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基として好ましくはアニリン構造を部分構造として内在するもので、例えば、インドリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン環基、4-キノロン環基などが挙げられる。

【0109】

Y₃で表される反応性基としてより好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、芳香族基部位、またはベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基を含む有機基である。さらに好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、電子供与性基を置換基として有するフェニル基、インドール環基、アニリン構造を部分構造として内在するベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基である。ここに炭素-炭素2重結合部位は少なくとも1つの電子供与性基を置換基として有することがより好ましい。

【0110】

Y_3 で表される反応性基が、これまでに説明した範囲から選択された結果として、 RED_3 で表される還元性基と同じ部分構造を有する場合もまた、一般式 (D) で表される化合物の好ましい例である。

【0111】

L_3 は、 RED_3 と Y_3 とを連結する連結基を表し、具体的には単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_N-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-P(=O)-$ の各基の単独、またはこれらの基の組み合わせからなる基を表す。ここに R_N は水素原子、アルキル基、アリアル基、ヘテロ環基を表す。 L_3 で表される連結基は任意の置換基を有していてもよい。 L_3 で表される連結基は、 RED_3 および Y_3 で表される基の任意の位置で、それぞれの任意の1個の水素原子と置換する形で、連結され得る。

L_3 の好ましい例としては、単結合、アルキレン基 (特にメチレン基、エチレン基、プロピレン基)、アリーレン基 (特にフェニレン基)、 $-C(=O)-$ 基、 $-O-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-N$ (アルキル基)基、およびこれらの基の組み合わせからなる2価の連結基が挙げられる。

【0112】

L_3 で表される基は、 RED_3 が酸化されて生成するカチオンラジカル種 ($X^+\cdot$)、またはそこからプロトンの脱離を伴って生成するラジカル種 ($X\cdot$) と、 Y_3 で表される反応性基とが反応して結合形成する際、これに関わる原子団が、 L_3 を含めて3~7員の環状構造を形成しうることを好ましい。この為にはラジカル種 ($X^+\cdot$ または $X\cdot$)、 Y で表される反応性基、および L が、3~7個の原子団で連結されていることが好ましい。

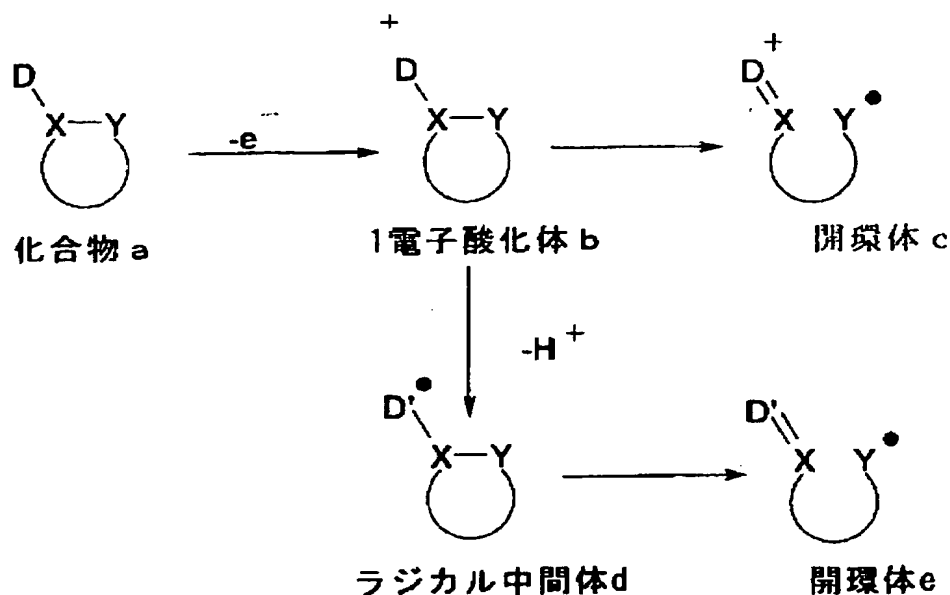
【0113】

次にタイプ4の化合物について説明する。

タイプ4の化合物は還元性基の置換した環構造を有する化合物であり、該還元性基が1電子酸化された後、環構造の開裂反応を伴ってさらに1電子もしくはそれ以上の電子を放出しうる化合物である。ここで言う環構造の開裂反応とは、下記で表される形式のものを意味する。

【0114】

【化8】



【0115】

式中、化合物aはタイプ4の化合物を表す。化合物a中、Dは還元性基を表し、X、Yは環構造中の1電子酸化後に開裂する結合を形成している原子を表す。まず化合物aが1電子酸化されて1電子酸化体bを生成する。ここからD-Xの単結合が2重結合になると同時にX-Yの結合が切断され開環体cが生成する。あるいはまた1電子酸化体bからプロトンの脱離を伴ってラジカル中間体dが生成し、ここから同様に開環体eを生成する経路をとる場合もある。このように生成した開環体cまたはeから、引き続きさらに1つ以上の電子が放出される点に本化合物の特徴がある。

【0116】

タイプ4の化合物が有する環構造とは、3～7員環の炭素環またはヘテロ環であり、単環もしくは縮環の、飽和もしくは不飽和の非芳香族の環を表す。好ましくは飽和の環構造であり、より好ましくは3員環あるいは4員環である。好ましい環構造としてはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アジリジン環、アゼチジン環、エピスルフィド環、チエタン環が挙げられる。より好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタ

ン環、アゼチジン環であり、特に好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、アゼチジン環である。環構造は任意の置換基を有していても良い。

【0117】

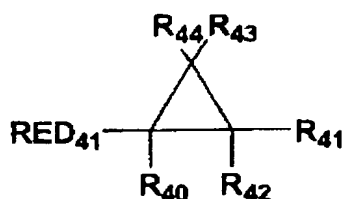
タイプ4の化合物は好ましくは一般式(E)または(F)で表される。

【0118】

一般式(E)

【化9】

一般式(E)

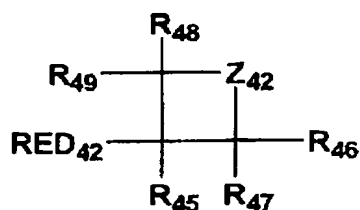


【0119】

一般式(F)

【化10】

一般式(F)



【0120】

一般式(E)および一般式(F)においてRED₄₁およびRED₄₂は、それぞれ一般式(B)のRED₁₂と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。R₄₀~R₄₄およびR₄₅~R₄₉は、それぞれ水素原子または置換基を表す。一般式(F)においてZ₄₂は、-CR₄₂₀R₄₂₁-, -NR₄₂₃-, または-O-を表す。ここにR₄₂₀、R₄₂₁は、それぞれ水素原子または置換基を表し、R₄₂₃は水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

【0121】

一般式(E)および一般式(F)においてR₄₀およびR₄₅は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、水素原子、アルキル基、アリール基がより好ましい。R₄₁～R₄₄およびR₄₆～R₄₉として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。

【0122】

R₄₁～R₄₄は、これらのうち少なくとも1つがドナー性基である場合と、R₄₁とR₄₂、あるいはR₄₃とR₄₄がともに電子求引性基である場合が好ましい。より好ましくはR₄₁～R₄₄の少なくとも1つがドナー性基である場合である。さらに好ましくはR₄₁～R₄₄の少なくとも1つがドナー性基であり且つ、R₄₁～R₄₄の中でドナー性基でない基が水素原子またはアルキル基である場合である。

【0123】

ここで言うドナー性基とは、「電子供与性基」、または少なくとも1つの「電子供与性基」で置換されたアリール基である。ドナー性基として好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、少なくとも1つの電子供与性基で置換されたフェニル基が用いられる。より好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（インドール環、ピロール環、カルバゾール環など）、電子供与性基で置換されたフェニル基（3つ以上のアルコキシ基で置換されたフェニル基、ヒドロキシ基またはアルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基など）が用いられる。特に好ましくはアリールアミノ基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環もしくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（特に3-インドリル基）、電子供与性基で置換されたフェニル基（特にトリアルコキシフェニル基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたフェニル基）が用いられる。

【0124】

Z₄₂として好ましくは—C R₄₂₀R₄₂₁—または—N R₄₂₃—であり、より好ましくは—N R₄₂₃—である。R₄₂₀、R₄₂₁は好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。R₄₂₃は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表し、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基である。

【0125】

R₄₀～R₄₉およびR₄₂₀、R₄₂₁、R₄₂₃の各基が置換基である場合にはそれぞれ総炭素数が40以下のものが好ましく、より好ましくは総炭素数30以下で、特に好ましくは総炭素数15以下である。またこれらの置換基は互いに結合して、あるいは分子中の他の部位(R E D₄₁、R E D₄₂あるいはZ₄₂)と結合して環を形成していても良い。

【0126】

本発明で用いることができるタイプ1～4の化合物において、ハロゲン化銀への吸着性基とは、ハロゲン化銀に直接吸着する基、またはハロゲン化銀への吸着を促進する基であり、具体的には、メルカプト基(またはその塩)、チオン基(—C(=S)—)、窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、カチオン性基、またはエチニル基である。但し、本発明におけるタイプ2の化合物においては、吸着性基としてスルフィド基は含まれない。

【0127】

吸着性基としてメルカプト基(またはその塩)とは、メルカプト基(またはその塩)そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも1つのメルカプト基(またはその塩)の置換したヘテロ環基またはアリール基またはアルキル基を表す。ここにヘテロ環基は、5員～7員の、単環もしくは縮合環の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、例えばイミダゾール環基、チアゾール環基、オキサゾール環基、ベンズイミダゾール環基、ベンズチアゾール環基、ベンズオキサゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基、テ

トラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。また4級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなってもよく、この様なヘテロ環基の例としてはイミダゾリウム環基、ピラゾリウム環基、チアゾリウム環基、トリアゾリウム環基、テトラゾリウム環基、チアジアゾリウム環基、ピリジニウム環基、ピリミジニウム環基、トリアジニウム環基などが挙げられ、中でもトリアゾリウム環基(例えば1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート環基)が好ましい。アリール基としてはフェニル基またはナフチル基が挙げられる。アルキル基としては炭素数1~30の直鎖または分岐または環状のアルキル基が挙げられる。メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 等)、アンモニウムイオン、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

【0128】

吸着性基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となってもよく、具体的にはチオアミド基(ここでは $-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-$ 基)、および該チオアミド基の部分構造を含む基、すなわち、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基などが挙げられる。ここで環状の例としてはチアゾリジン-2-チオン基、オキサゾリジン-2-チオン基、2-チオヒダントイン基、ローダニン基、イソローダニン基、チオバルビツール酸基、2-チオキソ-オキサゾリジン-4-オン基などが挙げられる。

【0129】

吸着性基としてチオン基とは、上述のメルカプト基が互変異性化してチオン基となった場合を含め、メルカプト基に互変異性化できない(チオン基の α 位に水素原子を持たない)、鎖状もしくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、またはジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

【0130】

吸着性基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子およびテルル原子から選ばれ

る少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀 ($>NAg$) を形成しうる $-NH-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、または配位結合で銀イオンに配位し得る、 $-S-$ 基または $-Se-$ 基または $-Te-$ 基または $=N-$ 基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール基、テトラゾール基、ベンズイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフェン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレノアゾール基、ベンズセレノアゾール基、テルルアゾール基、ベンズテルルアゾール基などが挙げられる。好ましくは前者である。

【0131】

吸着性基としてスルフィド基とは、 $-S-$ の部分構造を有する基すべてが挙げられるが、好ましくはアルキル(またはアルキレン)- S -アルキル(またはアルキレン)、アリール(またはアリーレン)- S -アルキル(またはアルキレン)、アリール(またはアリーレン)- S -アリール(またはアリーレン)の部分構造を有する基である。さらにこれらのスルフィド基は、環状構造を形成していてもよく、また $-S-S-$ 基となっていてよい。環状構造を形成する場合の具体例としてはチオラン環、1, 3-ジチオラン環または1, 2-ジチオラン環、チアン環、ジチアン環、テトラヒドロ-1, 4-チアジン環(チオモルホリン環)などを含む基が挙げられる。スルフィド基として特に好ましくはアルキル(またはアルキレン)- S -アルキル(またはアルキレン)の部分構造を有する基である。

【0132】

吸着性基としてカチオン性基とは、4級化された窒素原子を含む基を意味し、具体的にはアンモニオ基または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。但し、該カチオン性基が色素構造を形成する原子団(例えばシアニン発色団)の一部となることはない。ここにアンモニオ基とは、トリアルキルアンモニオ基、ジアルキルアリールアンモニオ基、アルキルジアリールアンモニオ基などで、例えばベンジルジメチルアンモニオ基、トリヘキシルアンモニオ基、フェニルジエチルアンモニオ基などが挙げられる。4級化された窒素原子を含

む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基、イミダゾリオ基などが挙げられる。好ましくはピリジニオ基およびイミダゾリオ基であり、特に好ましくはピリジニオ基である。これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよいが、ピリジニオ基およびイミダゾリオ基の場合、置換基として好ましくはアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、クロル原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などが挙げられ、ピリジニオ基の場合、置換基として特に好ましくはフェニル基である。

【0133】

吸着性基としてエチニル基とは、 $-C\equiv CH$ 基を意味し、水素原子は置換されていてもよい。

上記の吸着性基は任意の置換基を有していてもよい。

【0134】

なお吸着性基の具体例としては、さらに特開平11-95355号の明細書4～7頁に記載されているものが挙げられる。

【0135】

本発明において吸着性基として好ましいものは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基（例えば2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズオキサゾール基、2-メルカプトベンズチアジアゾール基、1, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート基など）、またはイミノ銀 ($>NAg$) を形成しうる $-NH-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基（例えば、ベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など）である。特に好ましくは、5-メルカプトテトラゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、およびベンゾトリアゾール基であり、最も好ましいのは、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、および5-メルカプトテトラゾール基である。

【0136】

本化合物のうち、分子内に2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する化

化合物もまた特に好ましい化合物である。ここにメルカプト基 ($-SH$) は、互変異性化できる場合にはチオン基となってもよい。この様な化合物の例としては、以上述べてきたメルカプト基もしくはチオン基を部分構造として有する吸着性基 (例えば環形成チオアミド基、アルキルメルカプト基、アリールメルカプト基、ヘテロ環メルカプト基など) を分子内に2つ以上有する化合物であってもよいし、また吸着性基の中で、2つ以上のメルカプト基またはチオン基を部分構造として有する吸着性基 (例えばジメルカプト置換含窒素テロ環基) を、1つ以上有していてもよい。

【0137】

2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する吸着性基 (ジメルカプト置換含窒素テロ環基など) の例としては、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-チアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-オキサゾール基、2, 7-ジメルカプト-5-メチル-s-トリアゾロ (1, 5-A)-ピリミジン、2, 6, 8-トリメルカプトプリン、6, 8-ジメルカプトプリン、3, 5, 7-トリメルカプト-s-トリアゾロトリアジン、4, 6-ジメルカプトピラゾロピリミジン、2, 5-ジメルカプトイミダゾールなどが挙げられ、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基が特に好ましい。

【0138】

吸着性基は一般式 (A) ~ (F) および一般式 (1) ~ (3) のどこに置換されていてもよいが、一般式 (A) ~ (D) においては RED_{11} 、 RED_{12} 、 RED_2 、 RED_3 に、一般式 (E)、(F) においては RED_{41} 、 R_{41} 、 RED_{42} 、 $R_{46} \sim R_{48}$ に、一般式 (1) ~ (3) においては R_1 、 R_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{31} 、 L_1 、 L_{21} 、 L_{31} を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに一般式 (A) ~ (F) 全てで $RED_{11} \sim RED_{42}$ に置換されていることがより好ましい。

【0139】

分光増感色素の部分構造とは分光増感色素の発色団を含む基であり、分光増感色素化合物から任意の水素原子または置換基を除いた残基である。分光増感色素の部分構造は一般式 (A) ~ (F) および一般式 (1) ~ (3) のどこに置換されていてもよいが、一般式 (A) ~ (D) においては RED₁₁、RED₁₂、RED₂、RED₃ に、一般式 (E)、(F) においては RED₄₁、R₄₁、RED₄₂、R₄₆ ~ R₄₈ に、一般式 (1) ~ (3) においては R₁、R₂、R₁₁、R₁₂、R₃₁、L₁、L₂₁、L₃₁ を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに一般式 (A) ~ (F) 全てで RED₁₁ ~ RED₄₂ に置換されていることがより好ましい。好ましい分光増感色素は、典型的にカラー増感技法で用いられる分光増感色素であり、例えばシアニン色素類、複合シアニン色素類、メロシアニン色素類、複合メロシアニン色素類、同極のシアニン色素類、スチリル色素類、ヘミシアニン色素類を含む。代表的な分光増感色素は、リサーチディスクロージャー、アイテム 36544、1994年9月に開示されている。前記リサーチディスクロージャー、もしくは F.M. Hamer の The Cyanine dyes and Related Compounds (Interscience Publishers, New York, 1964) に記載される手順によって当業者は、これらの色素を合成することができる。さらに特開平 11-95355 号 (米国特許 6,054,260 号) の明細書 7 ~ 14 頁に記載された色素類が全てそのまま当てはまる。

【0140】

本発明におけるタイプ 1 ~ 4 の化合物は、その総炭素数が 10 ~ 60 の範囲のものが好ましい。より好ましくは 15 ~ 50、さらに好ましくは 18 ~ 40 であり、特に好ましくは 18 ~ 30 である。

【0141】

本発明におけるタイプ 1 ~ 4 の化合物は、これを用いたハロゲン化銀写真感光材料が露光されることを引き金に 1 電子酸化され、引き続く反応の後、さらに 1 電子、あるいはタイプによっては 2 電子以上の電子が放出され、酸化されるが、その 1 電子目の酸化電位は、約 1.4 V 以下が好ましく、さらには 1.0 V 以下が好ましい。この酸化電位は好ましくは 0 V より高く、より好ましくは 0.3 V より高い。従って酸化電位は好ましくは約 0 ~ 約 1.4 V、より好ましくは約 0

． 3 ～ 約 1.0 V の範囲である。

【0142】

ここに酸化電位はサイクリックボルタンメトリーの技法で測定でき、具体的には試料をアセトニトリル：水（0.1 M の過塩素酸リチウムを含む）＝ 80 %：20 %（容量％）の溶液に溶解し、10 分間窒素ガスを通気した後、ガラス状のカーボンディスクを動作電極に用い、プラチナ線を対電極に用い、そしてカロメル電極（SCE）を参照電極に用いて、25℃で、0.1 V／秒の電位走査速度で測定したものである。サイクリックボルタンメトリー波のピーク電位の時に酸化電位対 SCE をとる。

【0143】

本発明におけるタイプ 1 ～ 4 の化合物が 1 電子酸化され、引き続き反応の後、さらに 1 電子を放出する化合物である場合には、この後段の酸化電位は好ましくは -0.5 V ～ -2 V であり、より好ましくは -0.7 V ～ -2 V であり、さらに好ましくは -0.9 V ～ -1.6 V である。

【0144】

本発明におけるタイプ 1 ～ 4 の化合物が 1 電子酸化され、引き続き反応の後、さらに 2 電子以上の電子を放出し、酸化される化合物である場合には、この後段の酸化電位については特に制限はない。2 電子目の酸化電位と 3 電子目以降の酸化電位が明確に区別できない点で、これらを実際に正確に測定し区別することは困難な場合が多いためである。

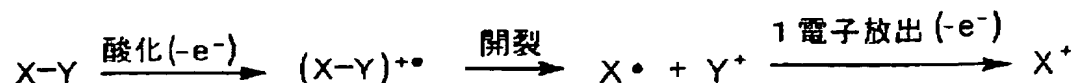
【0145】

次にタイプ 5 の化合物について説明する。

タイプ 5 の化合物は X-Y で表され、ここに X は還元性基を、Y は脱離基を表し、X で表される還元性基が 1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続き X-Y 結合の開裂反応を伴って Y を脱離して X ラジカルを生成し、そこからさらにもう 1 電子を放出し得る化合物である。この様なタイプ 5 の化合物が酸化された時の反応は、以下の式で表すことができる。

【0146】

【化11】



【0147】

タイプ5の化合物は好ましくはその酸化電位が0～1.4Vであり、より好ましくは0.3V～1.0Vである。また上記反応式において生成するラジカルX[・]の酸化電位は-0.7V～-2.0Vであることが好ましく、-0.9V～-1.6Vがより好ましい。

【0148】

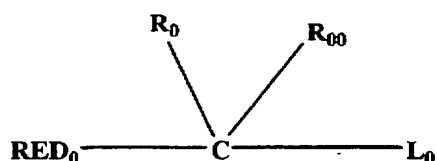
タイプ5の化合物は、好ましくは一般式(G)で表される。

【0149】

一般式(G)

【化12】

一般式(G)



【0150】

一般式(G)においてRED₀は還元性基を表し、L₀は脱離基を表し、R₀およびR₀₀は水素原子または置換基を表す。RED₀とR₀、およびR₀とR₀₀とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。RED₀は一般式(C)のRED₂と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。R₀およびR₀₀は一般式(C)のR₂₁およびR₂₂と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。但しR₀およびR₀₀が、水素原子を除いて、L₀と同義の基を表すことはない。RED₀とR₀とは互いに結合して環構造を形成していてもよく、ここに環構造の例としては、一般式(C)のRED₂とR₂₁が連結して環構造を形成する場合と同じ例が挙げられ、その好ましい範囲も同じである。R₀とR₀₀とが互いに結合して形成される環構造の例としては、シクロペンタン環やテトラヒドロフラン環などが挙

げられる。一般式(G)において L_0 は、一般式(C)の L_2 と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。

【0151】

一般式(G)で表される化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基、もしくは分光増感色素の部分構造を有していることが好ましいが、 L_0 がシリル基以外の基を表す時、分子内に吸着性基を同時に2つ以上有することはない。但しここで吸着性基としてのスルフィド基は、 L_0 に依らず、これを2つ以上有していてもよい。

【0152】

一般式(G)で表される化合物が有するハロゲン化銀への吸着性基としては、本発明におけるタイプ1～4の化合物が有していてもよい吸着性基と同じものがその例として挙げられるが、さらに加えて、特開平11-95355号の明細書4～7頁に「ハロゲン化銀吸着基」として記載されているもの全てが挙げられ、好ましい範囲も同じである。

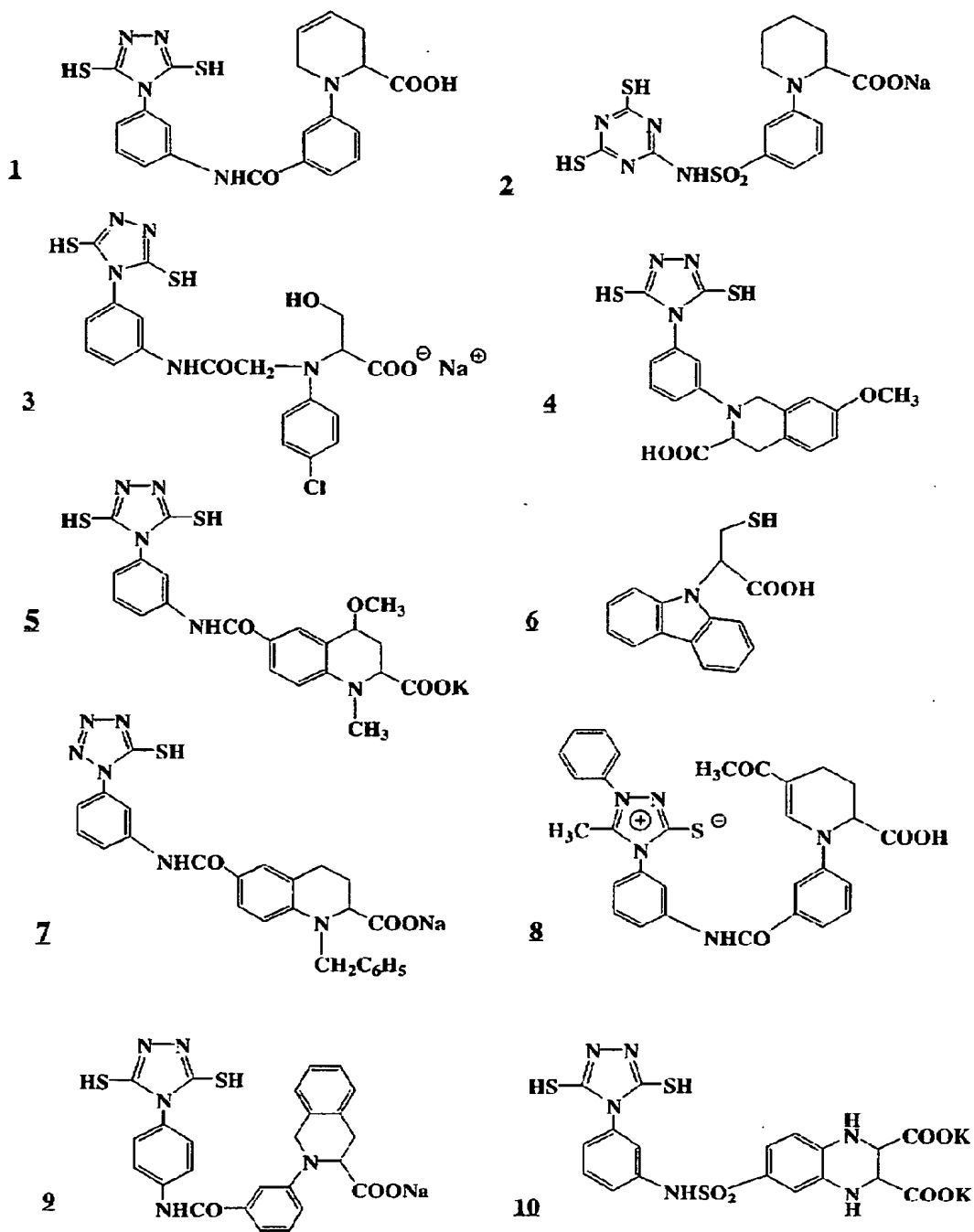
一般式(G)で表される化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造とは、本発明におけるタイプ1～4の化合物が有していてもよい分光増感色素の部分構造と同じであるが、同時に特開平11-95355号の明細書7～14頁に「光吸収性基」として記載されているもの全てが挙げられ、好ましい範囲も同じである。

【0153】

以下に本発明におけるタイプ1～5の化合物の具体例を列举するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

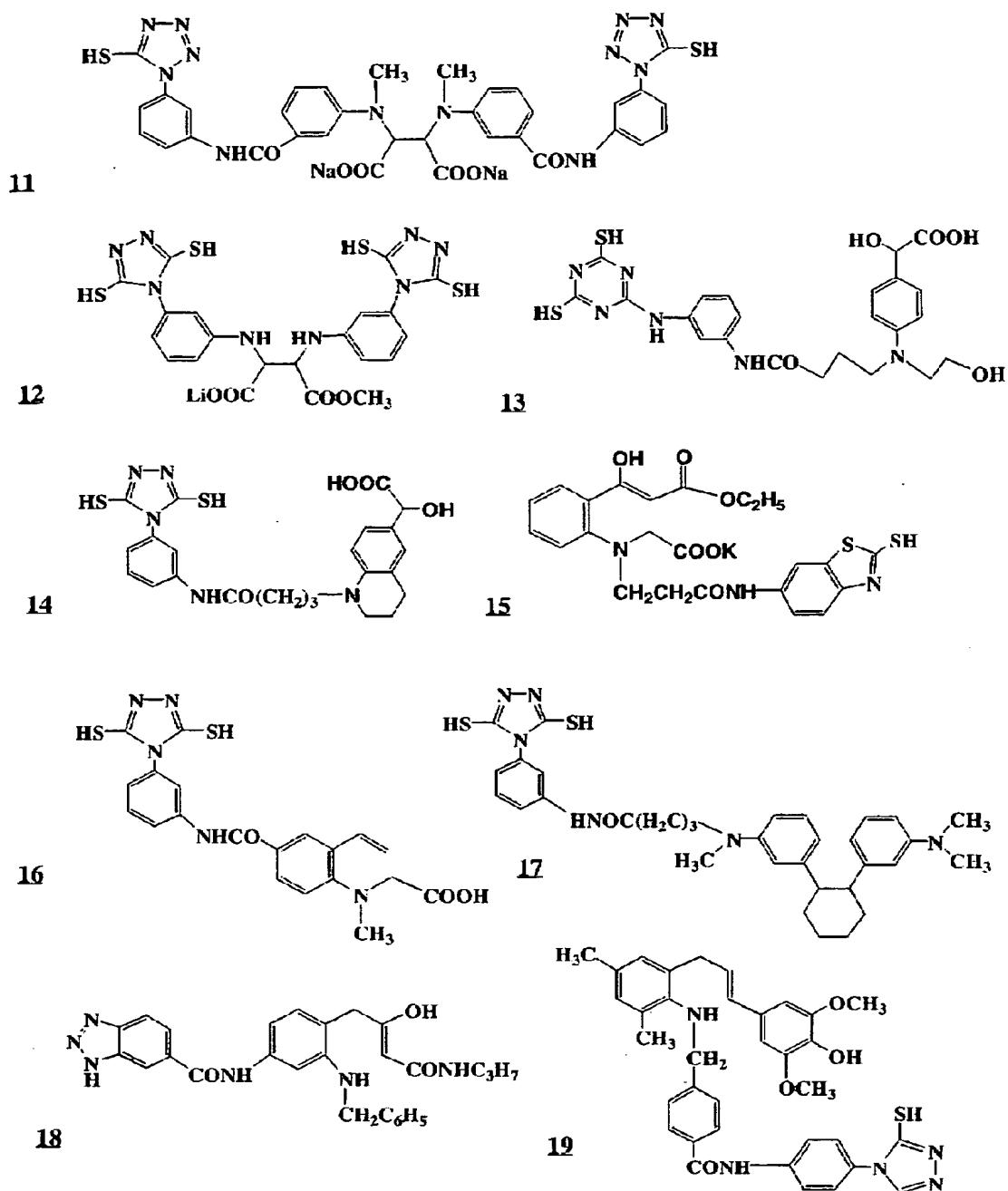
【0154】

【化 13】



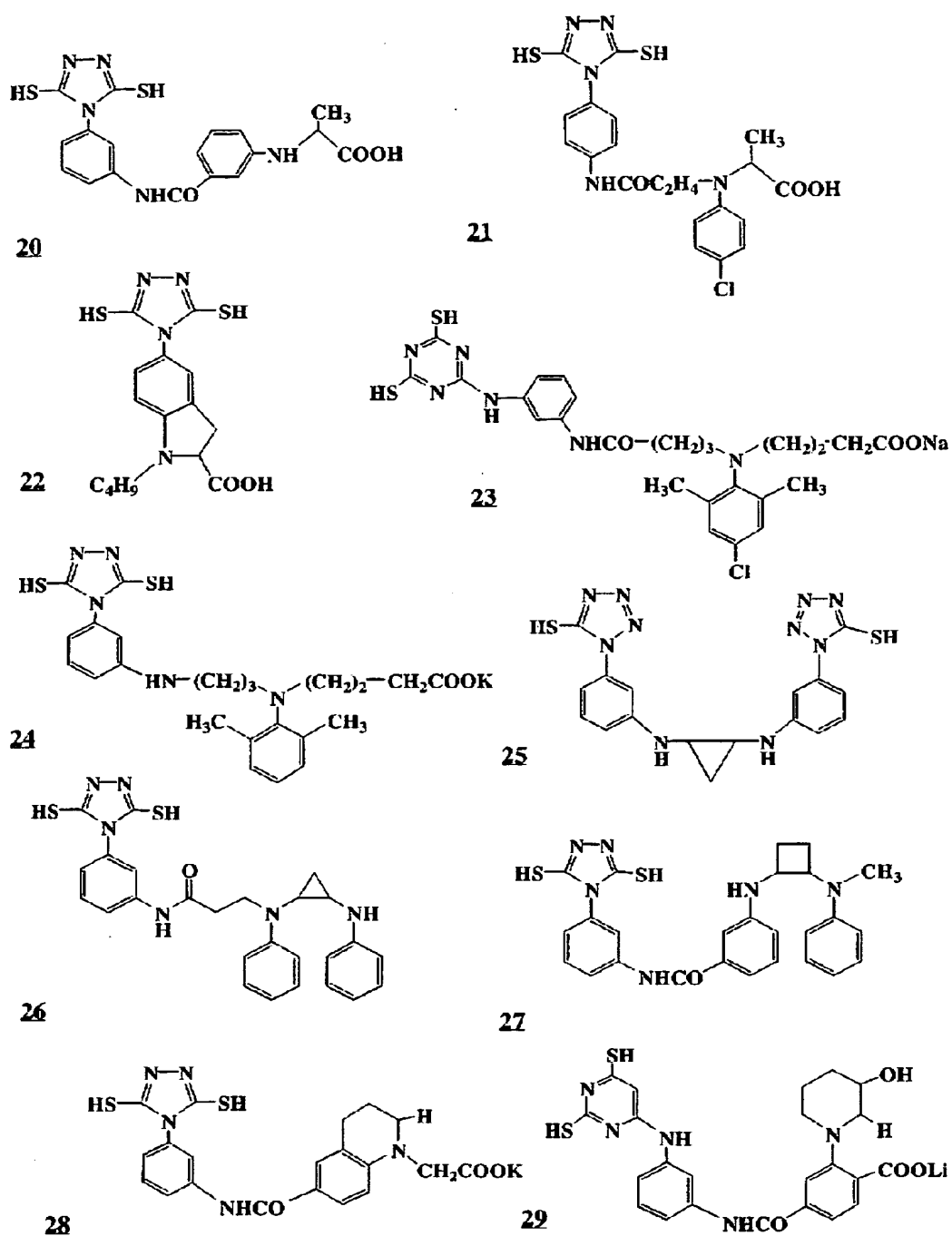
【0155】

【化 14】



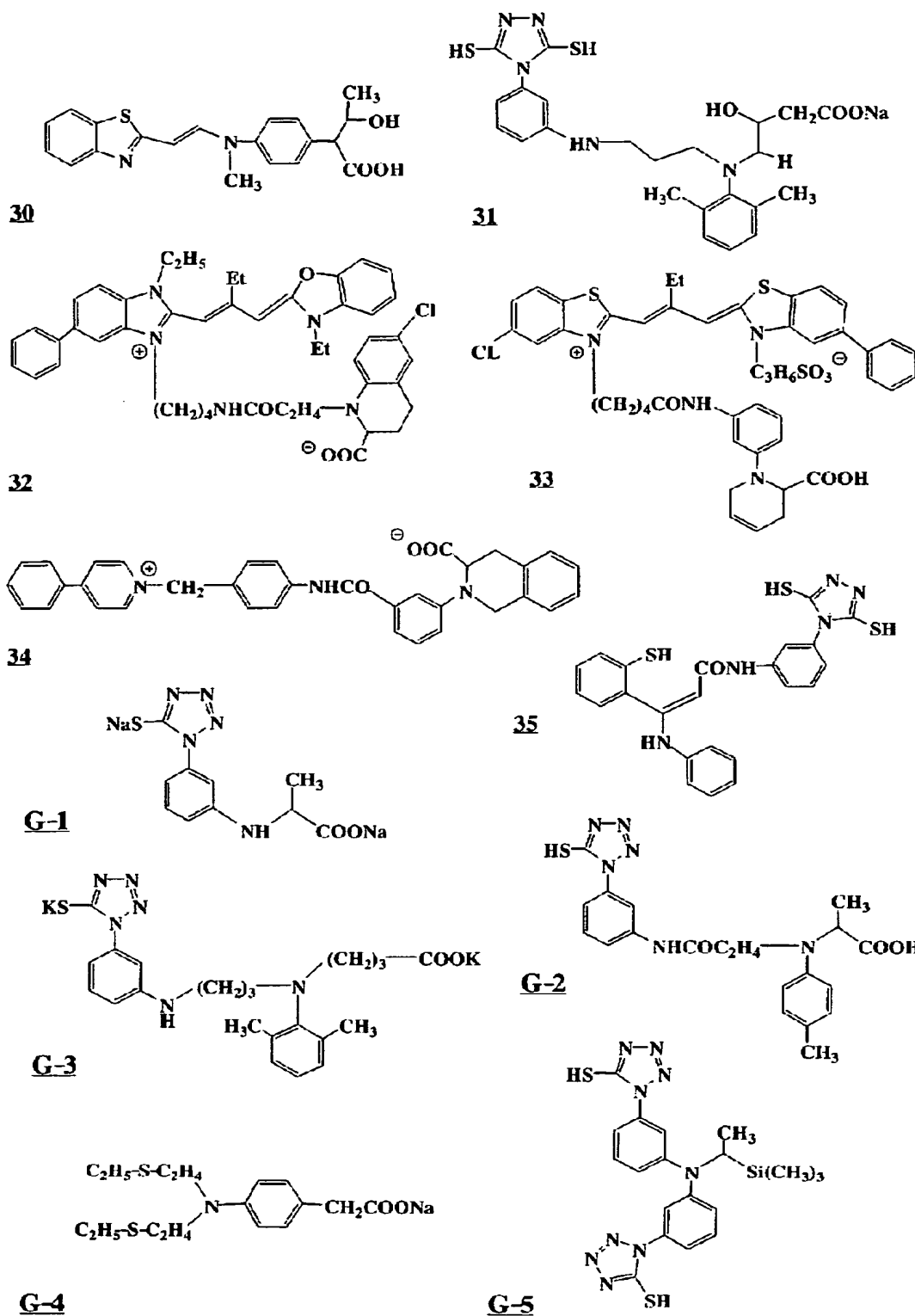
【0156】

【化 15】



【0157】

【化 16】



【0158】

本発明におけるタイプ1～4の化合物は、それぞれ特願2002-192373号、特願2002-188537号、特願2002-188536号、特願2001-272137号、特願2002-192374号において、詳細に説明した化合物と同じものである。これら特許出願明細書に記載した具体的化合物例もまた、本発明におけるタイプ1～4の化合物の具体例として挙げることができる。また本発明におけるタイプ1～4の化合物の合成例も、これら特許に記載したものと同一である。

【0159】

本発明におけるタイプ5の化合物の具体例としては、さらに特開平9-211769号(28～32頁の表Eおよび表Fに記載の化合物PMT-1～S-37)、特開平9-211774号、特開平11-95355号(化合物INV1～36)、特表2001-500996号(化合物1～74、80～87、92～122)、米国特許5,747,235号、米国特許5,747,236号、欧州特許786692A1号(化合物INV1～35)、欧州特許893732A1号、米国特許6,054,260号、米国特許5,994,051号などの特許に記載の「1光子2電子増感剤」または「脱プロトン化電子供与増感剤」と称される化合物の例が、そのまま挙げられる。

【0160】

本発明におけるタイプ1～5の化合物は感光性ハロゲン化銀乳剤調製時、熱現像感光材料製造工程中のいかなる場合にも使用しても良い。例えば感光性ハロゲン化銀粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前などである。またこれらの工程中の複数回に分けて添加することも出来る。添加位置として好ましくは、感光性ハロゲン化銀粒子形成終了時から脱塩工程の前、化学増感時(化学増感開始直前から終了直後)、塗布前であり、より好ましくは化学増感時から非感光性有機銀塩と混合される前までである。

【0161】

本発明におけるタイプ1～5の化合物は水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。水に溶解する場合、pHを高くまたは低くした方が溶解度が上がる化合物については、

pHを高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良い。

【0162】

本発明におけるタイプ1～5の化合物は感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含有する乳剤層中に使用するのが好ましいが、感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含有する乳剤層と共に保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。当該化合物の添加時期は増感色素の前後を問わず、それぞれ好ましくはハロゲン化銀1モル当り、 1×10^{-9} ～ 5×10^{-1} モル、更に好ましくは 1×10^{-8} ～ 5×10^{-2} モルの割合でハロゲン化銀乳剤層に含有する。

【0163】

1-3. 非感光性有機銀塩

本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀イオン供給体として機能し、銀画像を形成せしめる。

ベヘン酸銀以外にも有機銀塩として、還元剤により還元されうる銀イオンを供給できる任意の有機物質を含んでも良い。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号0048～0049、欧州特許公開第0803764A1号の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号等に記載されている。なかでも、有機酸の銀塩、特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。脂肪酸銀塩の好ましい例としては、リグノセリン酸銀、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、エルカ酸銀およびこれらの混合物などを含む。

本発明においては、これら脂肪酸銀の中でも、ベヘン酸銀含有率が好ましくは40mol%以上99mol%以下の範囲である有機銀塩が用いられると画像保存性、熱現像活性および迅速性についての特性が良好である。好ましくは、50mol%以上95mol%以下、より好ましくは60mol%以上90mol%以下、さらに好ましくは65mol%以上85mol%以下である。特に画像保

存性を重視した設計では、ベヘン酸銀含有率 70 mol % 以上 99 mol % 以下が好ましく、80 mol % 以上 99 mol % 以下がより好ましい。また、熱現像活性、迅速性を重視した設計では、ベヘン酸銀含有率 50 mol % 以上 85 mol % 以下が好ましく、55 mol % 以上 80 mol % 以下がより好ましい。更に、エルカ酸銀含有率が 2 mol % 以下、より好ましくは 1 mol % 以下、更に好ましくは 0.1 mol % 以下で用いられることが好ましい。

【0164】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状いずれでもよい。

本発明においては鱗片状の有機銀塩が好ましい。また、長軸と単軸の長さの比が 5 以下の短針状、直方体、立方体またはジャガイモ状の不定形粒子も好ましく用いられる。これらの有機銀粒子は長軸と単軸の長さの比が 5 以上の長針状粒子に比べて熱現像時の被りが少ないという特徴を有している。特に、長軸と短軸の比が 3 以下の粒子は塗布膜の機械的安定性が向上し好ましい。本明細書において、鱗片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短い方から a 、 b 、 c とした (c は b と同じであってもよい。) とき、短い方の数値 a 、 b で計算し、次のようにして x を求める。

$$x = b / a$$

【0165】

このようにして 200 個程度の粒子について x を求め、その平均値 \bar{x} (平均) としたとき、 $\bar{x} \geq 1.5$ の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $3.0 \geq \bar{x} \geq 1.5$ 、より好ましくは $1.5 \geq \bar{x} \geq 1.5$ である。因みに針状とは $1.5 \geq \bar{x} > 1$ である。

【0166】

鱗片状粒子において、 a は b と c を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 a の平均は $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.30 \mu\text{m}$ が好ましく $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.23 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。 c/b の平均は好ましくは 1 以上 6 以下、より好ましくは 1 以上 4 以下、さらに好ましくは 1 以上 3 以下、特に

好ましくは1以上2以下である。

【0167】

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の百分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下であることを指す。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては、例えば市販で得られるレーザー光散乱型粒子サイズ測定装置を用いることができる。この測定方法は、以下に記載する他の粒子サイズ測定にも用いることができる。

【0168】

本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号、欧州特許公開第0803763A1、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号、特願平11-348228～30号、同11-203413号、特願2000-90093号、同2000-195621号、同2000-191226号、同2000-213813号、同2000-214155号、同2000-191226号等を参考にすることができる。

【0169】

なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、被りが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことが好ましい。

本発明では、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩1molに対し1mol%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1mol%以下であり、さらに好ましいのは積極的な感光性銀塩の添加を行わないものである。

【0170】

本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を

製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は 1 ~ 30 mol % の範囲が好ましく、更に 2 ~ 20 mol %、特に 3 ~ 15 mol % の範囲が好ましい。

混合する際に 2 種以上の有機銀塩水分散液と 2 種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【0171】

本発明に用いる有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として 0.1 ~ 5 g / m² が好ましく、より好ましくは 1 ~ 3 g / m²、さらに好ましくは 1.2 ~ 2.5 g / m² である。

【0172】

1-4. 還元剤

本発明に用いられる還元剤について説明する。

本発明の熱現像感光材料には有機銀塩のための還元剤である熱現像剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質（好ましくは有機物質）であってよい。

このような還元剤の例は、特開平11-65021号の段落番号0043~0045や、欧州特許公開第0803764A1号の第7ページ第34行~第18ページ第12行に記載されている。

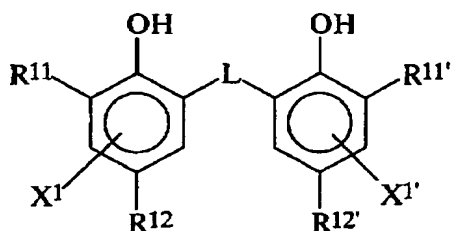
【0173】

本発明において、還元剤としてはフェノール性水酸基のオルト位に置換基を有するいわゆるヒンダードフェノール系還元剤あるいはビスフェノール系還元剤が好ましく、下記一般式 (R) で表される化合物がより好ましい。

一般式 (R)

【0174】

【化 17】



【0175】

一般式 (R) において、 R^{11} および $R^{11'}$ は、各々独立に、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 R^{12} および $R^{12'}$ は、各々独立に、水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。 L は、 $-S-$ 基または $-CHR^{13}-$ 基を表す。 R^{13} は水素原子または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 X^1 および $X^{1'}$ は、各々独立に、水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

【0176】

一般式 (R) について詳細に説明する。

R^{11} および $R^{11'}$ は、各々独立に、置換または無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ウレイド基、ウレタン基、ハロゲン原子等があげられる。

【0177】

R^{12} および $R^{12'}$ は、各々独立に、水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基であり、 X^1 および $X^{1'}$ も、各々独立に、水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

【0178】

L は、 $-S-$ 基または $-CHR^{13}-$ 基を表す。 R^{13} は、水素原子または炭素数

1～20のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。R¹³の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。アルキル基の置換基の例はR¹¹の置換基と同様の基があげられる。

【0179】

R¹¹およびR^{11'}として、好ましくは炭素数3～15の2級または3級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。

R¹¹およびR^{11'}としてより好ましくは炭素数4～12の3級アルキル基で、その中でも*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、*t*-ブチル基が最も好ましい。

【0180】

R¹²およびR^{12'}として好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基である。

X¹およびX^{1'}は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

【0181】

Lは好ましくは-CHR¹³-基である。

R¹³として好ましくは水素原子または炭素数1～15のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。R¹³として特に好ましいのは水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはイソプロピル基である。

【0182】

R¹³が水素原子である場合、R¹²およびR^{12'}は好ましくは炭素数2～5のア

ルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

R¹³が炭素数1～8の1級または2級のアルキル基である場合、R¹²およびR^{12'}はメチル基が好ましい。R¹³の炭素数1～8の1級または2級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

【0183】

R¹¹、R^{11'}、R¹²およびR^{12'}がいずれもメチル基である場合には、R¹³は2級のアルキル基であることが好ましい。この場合R¹³の2級アルキル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

上記還元剤は、R¹¹、R^{11'}、R¹²、R^{12'}およびR¹³の組み合わせにより、熱現像性、現像銀色調などが異なる。2種以上の還元剤を組み合わせることでこれらを調整することができるため、目的によっては2種以上を組み合わせ使用することが好ましい。

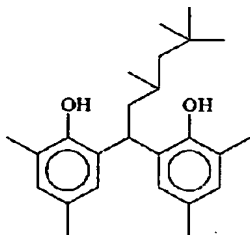
【0184】

以下に本発明における一般式(R)で表される化合物をはじめとする還元剤の具体例を示すが、本発明ではこれらに限定されるものではない。

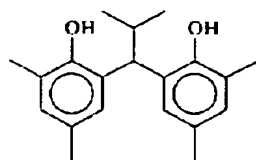
【0185】

【化 18】

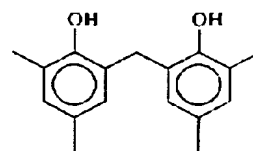
(R-1)



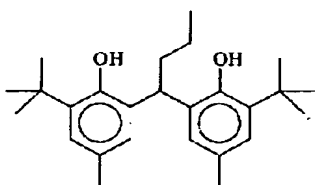
(R-2)



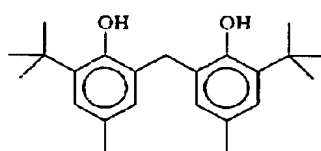
(R-3)



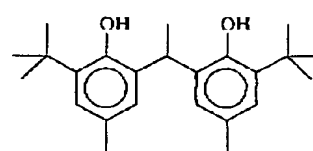
(R-4)



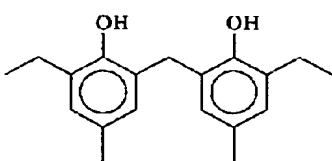
(R-5)



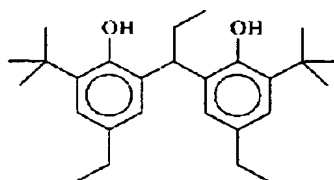
(R-6)



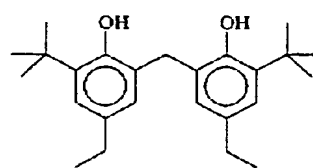
(R-7)



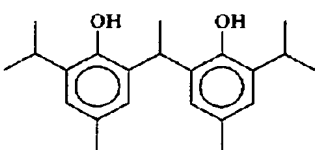
(R-8)



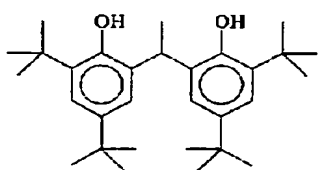
(R-9)



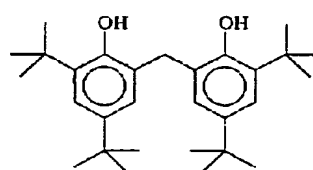
(R-10)



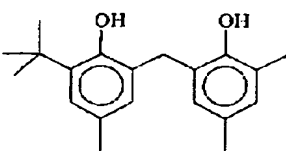
(R-11)



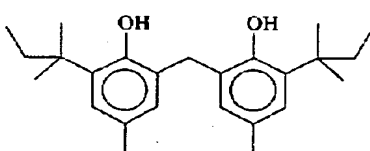
(R-12)



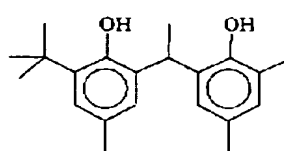
(R-13)



(R-14)



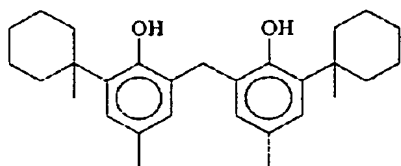
(R-15)



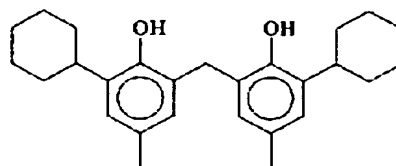
【0186】

【化 19】

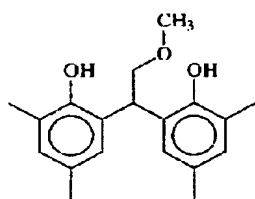
(R-16)



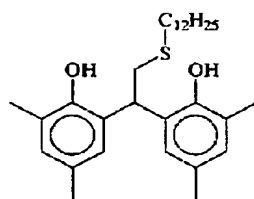
(R-17)



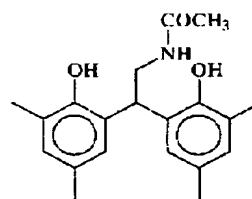
(R-18)



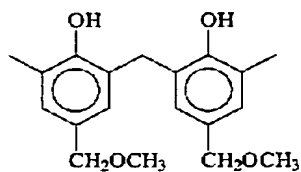
(R-19)



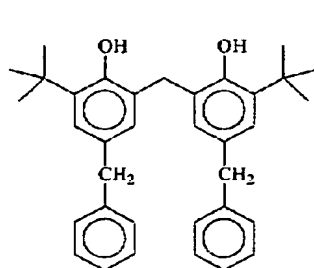
(R-20)



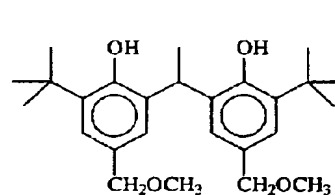
(R-21)



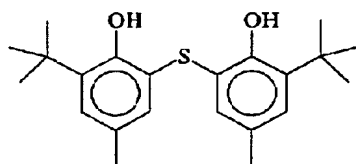
(R-22)



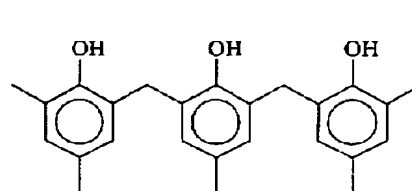
(R-23)



(R-24)



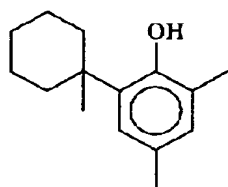
(R-25)



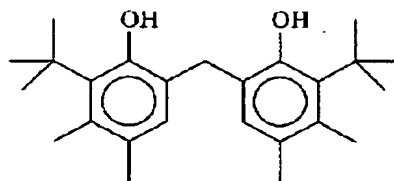
【0187】

【化 20】

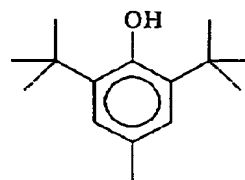
(R-26)



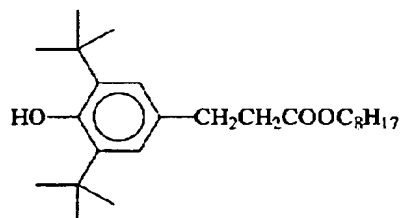
(R-27)



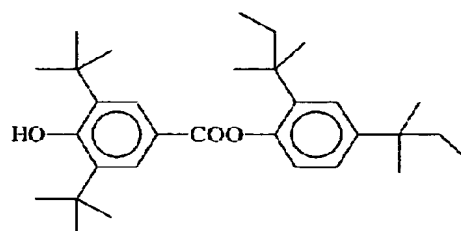
(R-28)



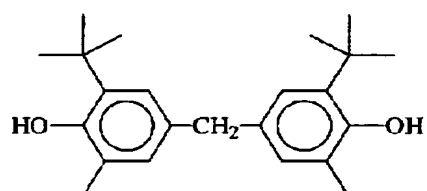
(R-29)



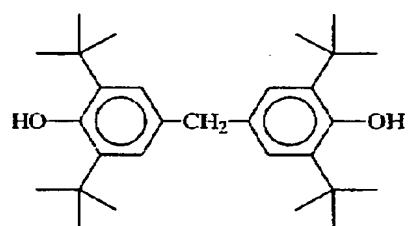
(R-30)



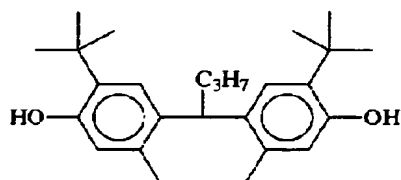
(R-31)



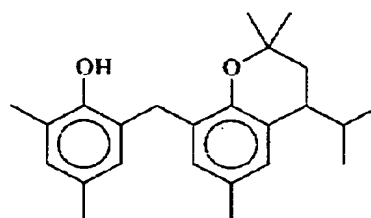
(R-32)



(R-33)



(R-34)



【0188】

本発明において還元剤の添加量は、 $0.01 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であり、画像形成層を有する面の銀 1 mol に対しては $5 \sim 50 \text{ mol}\%$ 含まれることが好ましく、より好まし

くは 8 ~ 40 mol % であり、10 ~ 30 mol % で含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。

【0189】

還元剤は、溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる形態、方法で塗布液に含有させ、感光材料に含有させてもよい。

【0190】

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフオスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【0191】

また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。上記ミル類では分散媒体としてジルコニア等のビーズが使われるのが普通であり、これらのビーズから溶出する Zr 等が分散物中に混入することがある。分散条件にもよるが、通常は 1 ppm ~ 1000 ppm の範囲である。感材中の Zr の含有量が銀 1 g 当たり 0.5 mg 以下であれば実用上差し支えない。

水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることが好ましい。

【0192】

1-5. 現像促進剤

本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特開2000-267222号明細書や特開2000-330234号明細書等に記載の一般式（A）で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開平2001-92075記載の一般式（II）で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平10-62895号明細書や特開平11-15116号明細書等

に記載の一般式 (I)、特願2001-074278号明細書に記載の一般式 (1) で表されるヒドラジン系の化合物、特願平2000-76240号明細書に記載されている一般式 (2) で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましく用いられる。これらの現像促進剤は還元剤に対して0.1～20mol%の範囲で使用され、好ましくは0.5～10mol%の範囲で、より好ましくは1～5mol%の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられるが、特に固体分散物または乳化分散物として添加することが好ましい。

乳化分散物として添加する場合、常温で固体である高沸点溶剤と低沸点の補助溶剤を使用して分散した乳化分散物として添加するか、もしくは高沸点溶剤を使用しない所謂オイルレス乳化分散物として添加することが好ましい。

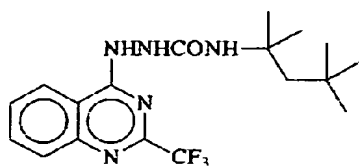
本発明においては、上記現像促進剤の中でも、特願2001-074278号に記載の一般式 (1) で表されるヒドラジン系の化合物および特開2001-264929号に記載されている一般式 (2) で表されるナフトール系の化合物が特に好ましい。

以下、本発明に用いることができる現像促進剤の好ましい具体例を挙げる。本発明はこれらに限定されるものではない。

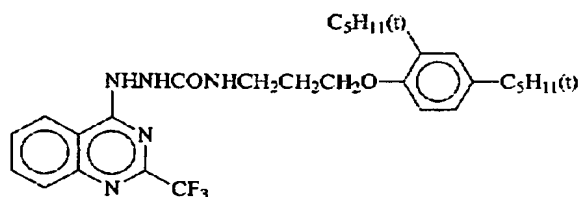
【0193】

【化 2 1】

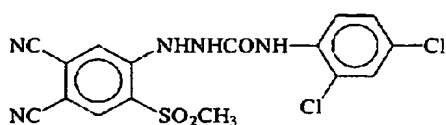
(A-1)



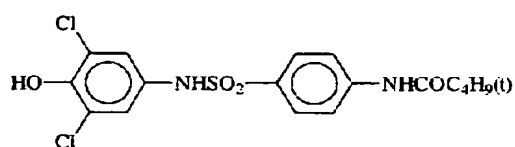
(A-2)



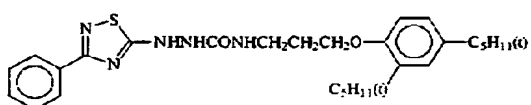
(A-3)



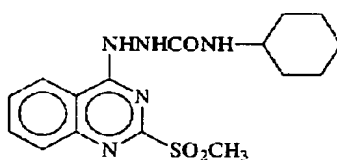
(A-4)



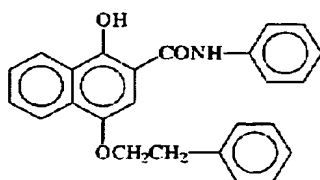
(A-5)



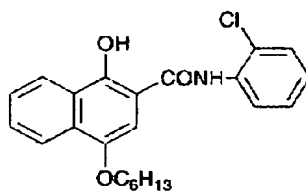
(A-6)



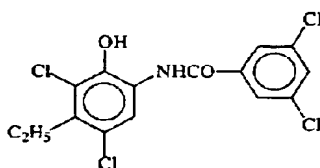
(A-7)



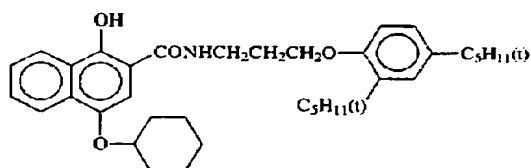
(A-8)



(A-9)



(A-10)



【0194】

1-6. 水素結合性化合物

次に、本発明で用いられる水素結合性化合物について説明する。

本発明における還元剤が芳香族性の水酸基（-OH）を有する場合、特に前述のビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な

基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。

水酸基またはアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。

【0195】

その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ Ra は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

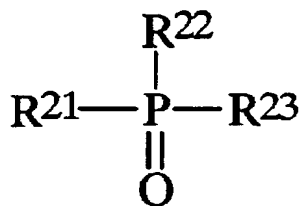
【0196】

本発明で、特に好ましい水素結合性の化合物は下記一般式（D）で表される化合物である。

一般式（D）

【0197】

【化22】



【0198】

一般式（D）において R^{21} ないし R^{23} は、各々独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

R^{21} ないし R^{23} が置換基を有する場合の置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカ

ルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などが挙げられる。

【0199】

R²¹ないしR²³のアルキル基としては、具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などが挙げられる。

アリール基としては、具体的にはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。

【0200】

アルコキシ基としては、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

アリールオキシ基としては、具体的にはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

アミノ基としては、具体的にはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基等が挙げられる。

【0201】

R²¹ないしR²³としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点ではR²¹ないしR²³のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル

基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手することができるという点では R^{21} ないし R^{23} が同一の基である場合が好ましい。

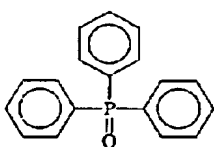
【0202】

以下に本発明における一般式 (D) の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

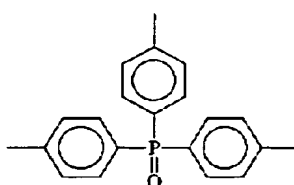
【0203】

【化23】

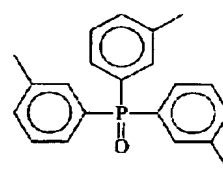
(D-1)



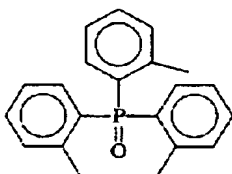
(D-2)



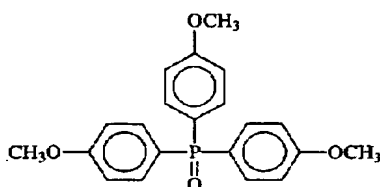
(D-3)



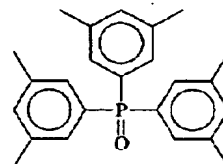
(D-4)



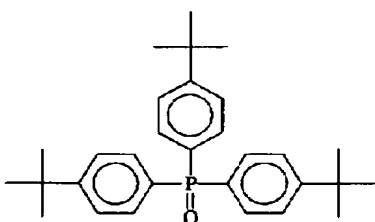
(D-5)



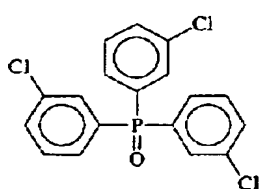
(D-6)



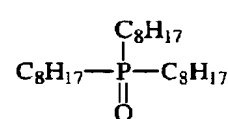
(D-7)



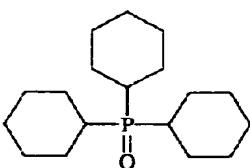
(D-8)



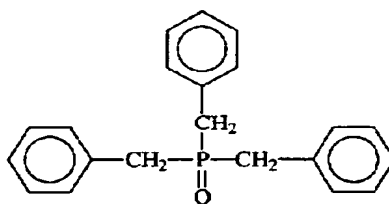
(D-9)



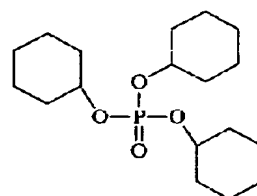
(D-10)



(D-11)



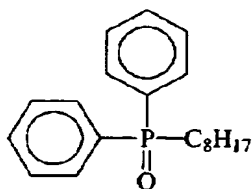
(D-12)



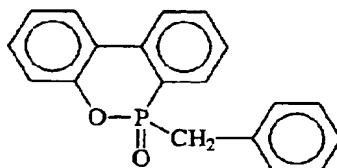
【0204】

【化24】

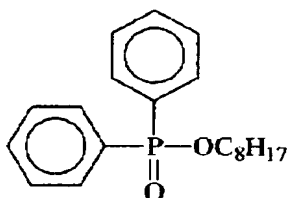
(D-13)



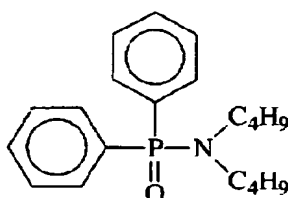
(D-14)



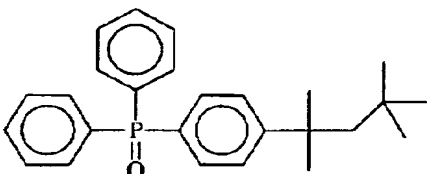
(D-15)



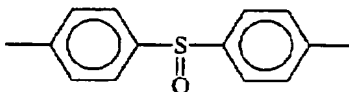
(D-16)



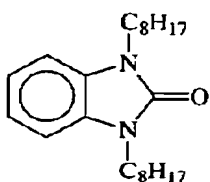
(D-17)



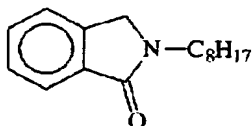
(D-18)



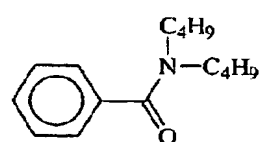
(D-19)



(D-20)



(D-21)



【0205】

水素結合性化合物の具体例は、上述の他に欧州特許1096310号明細書、特願2000-270498号、同2001-124796号に記載のものが挙げられる。

本発明における一般式(D)の化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有させ、感光材料中で使用するこ

とができる。この化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と本発明における一般式 (D) の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本発明における一般式 (D) の化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグライNDERミル (SGM) 等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

【0206】

一般式 (D) の化合物は、還元剤に対して、1～200mol%の範囲で使用するが好ましく、より好ましくは10～150mol%の範囲で、さらに好ましくは20～100mol%の範囲である。

【0207】

1-7. バインダー

次に、本発明で用いられるバインダーについて説明する。

本発明での有機銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーを使用してもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂や合成樹脂のポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ(ビニルアルコール)類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ(ビニルピロリドン)類、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)類、ポリ(メチルメタクリル酸)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(メタクリル酸)類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)類、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(酢酸ビニル)類、ポリ(オレフィン)類、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。

バインダーは水又は有機溶媒またはエマルションから被覆形成してもよい。

【0208】

本発明では、有機銀塩を含有する層に併用できるバインダーのガラス転移温度は10℃以上80℃以下である（以下、高T_gバインダーということもある）ことが好ましく、15℃～70℃であることがより好ましく、20℃以上65℃以下であることが更に好ましい。

【0209】

なお、本明細書においてT_gは下記の式で計算した。

$$1/T_g = \sum (X_i / T_{gi})$$

ここでは、ポリマーはi=1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。X_iはi番目のモノマーの重量分率（ $\sum X_i = 1$ ）、T_{gi}はi番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度（絶対温度）である。Σは、i=1からnまでの和をとる。

なお、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値（T_{gi}はPolymer Handbook (3rd Edition) (J.B.Randrup, E.H. Immergut 著 (Wiley-Interscience, 1989)) の値を採用した。

【0210】

バインダーはM必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、ガラス転移温度が20℃以上のものとガラス転移温度が20℃未満のものを組み合わせて用いてもよい。T_gの異なるポリマーを2種以上組み合わせて使用する場合には、その重量平均T_gが上記の範囲にはいることが好ましい。

【0211】

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布、乾燥して被膜を形成させることが好ましい。

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒（水溶媒）に可溶または分散可能である場合に、特に25℃、60%RHでの平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能が向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5 mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0212】

ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。

水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【0213】

なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0214】

また「25℃、60%RHにおける平衡含水率（質量%）」は、25℃、60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W1と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量W0を用いて以下のように表すことができる。

$$25^{\circ}\text{C}、60\%RH\text{における平衡含水率} = \{(W1 - W0) / W0\} \times 100$$

【0215】

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）を参考にすることができる。

【0216】

本発明に用いることができるバインダーポリマーの25℃、60%RHにおける平衡含水率は2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%以上1.5質量%以下、さらに好ましくは0.02質量%以上1質量%以下が望ましい。

【0217】

本発明においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶性疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどいずれでもよいが、ラテックス分散した粒子がより好ましい。

【0218】

分散粒子の平均粒径は1～50,000nm、好ましくは5～1,000nmの範囲で、より好ましくは10～500nmの範囲、さらに好ましくは50～200nmの範囲である。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。単分散の粒径分布を持つものを2種以上混合して使用することも塗布液の物性を制御する上で好ましい使用方法である。

【0219】

本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ（エステル）類、ゴム類（例えばSBR樹脂）、ポリ（ウレタン）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（オレフィン）類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。

これらポリマーの分子量は数平均分子量で5,000～1,000,000、好ましくは10,000～200,000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。また、架橋性のポリマーラテックスは特に好ましく使用される。

【0220】

ーポリマーラテックスの具体例ー

以下に、好ましいポリマーラテックスの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。T_gはガラス転移温度を表す。

【0221】

P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量 37000、T_g 61℃)

P-2; -MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量 40,000、Tg 59℃)

P-3; -St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(架橋性、Tg -17℃)

P-4; -St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(架橋性、Tg 17℃)

P-5; -St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス(架橋性、Tg 24℃)

P-6; -St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(架橋性)

P-7; -St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(架橋性、Tg 29℃)

P-8; -St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(架橋性)

P-9; -St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(架橋性)

P-10; -VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量 80,000)

P-11; -VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量 67,000)

P-12; -Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量 12,000)

P-13; -St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス(分子量 130,000、Tg 43℃)

P-14; -MMA(63)-EA(35)-AA(2)のラテックス(分子量 33,000、Tg 47℃)

P-15; -St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性、Tg 23℃)

P-16; -St(69.5)-Bu(27.5)-AA(3)-のラテックス(架橋性、Tg 20.5℃)

【 0 2 2 2 】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA；メチルメタクリレート、EA；エチルアクリレート、MAA；メタクリル酸、2EHA；2-エチルヘキシルアクリレート、St；スチレン、Bu；ブタジエン、AA；アクリル酸、DVB；ジビニルベンゼン、VC；塩化ビニル、AN；アクリロニトリル、VDC；塩化ビニリデン、Et；エチレン、IA；イタコン酸。

【 0 2 2 3 】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされており、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635、4718、4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811、814、821、820、857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(エステル)類の例としては、FINETEX ES650、611、675、850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリ(ウレタン)類の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム類の例としては、LACSTAR 73

10K、3307B、4700H、7132C（以上大日本インキ化学（株）製）、Nipol Lx416、410、438C、2507（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニル）類の例としては、G351、G576（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリ（塩化ビニリデン）類の例としては、L502、L513（以上旭化成工業（株）製）など、ポリ（オレフィン）類の例としては、ケミパールS120、SA100（以上三井化学（株）製）などを挙げることができる。

【0 2 2 4】

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0 2 2 5】

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は、40 : 60 ~ 95 : 5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60 ~ 99質量%であることが好ましい。また、本発明におけるポリマーラテックスは、アクリル酸またはメタクリル酸をスチレンとブタジエンの和に対して1 ~ 6質量%含有することが好ましく、より好ましくは2 ~ 5質量%含有する。本発明におけるポリマーラテックスはアクリル酸を含有することが好ましい。

【0 2 2 6】

本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン酸共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8、15、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416等が挙げられる。

この様なスチレン-ブタジエン酸共重合体のラテックスの好ましいT_gは、10℃以上30℃以下、より好ましくは17℃以上25℃以下である。

【0 2 2 7】

本発明における感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポ

リマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

【0228】

本発明における有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスを用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー／有機銀塩の重量比が1/10～10/1、より好ましくは1/3～5/1の範囲、さらに好ましくは1/1～3/1の範囲である。

【0229】

また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー／ハロゲン化銀の重量比は400/1～5/1、より好ましくは200/1～10/1の範囲である。

【0230】

本発明における画像形成層の全バインダー量は、好ましくは0.2～30 g/m²、より好ましくは1～15 g/m²、さらに好ましくは2～10 g/m²の範囲である。本発明における画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0231】

1-8. 好ましい塗布液の溶媒

本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。）は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。

【0232】

水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50質量%以上、より好ましくは70質量%以上が好ましい。

好ましい溶媒組成の例を挙げると、水の他、水／メチルアルコール＝90/10、水／メチルアルコール＝70/30、水／メチルアルコール／ジメチルホル

ムアミド＝80／15／5、水／メチルアルコール／エチルセロソルブ＝85／10／5、水／メチルアルコール／イソプロピルアルコール＝85／10／5などがある（数値は質量％）。

【0233】

1-9. カブリ防止剤

次に、本発明に用いられるカブリ防止剤について説明する。

本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は特開平10-62899号の段落番号0070、欧州特許公開第0803764A1号の第20頁第57行～第21頁第7行に記載の特許のもの、特開平9-281637号、同9-329864号記載の化合物、米国特許6,083,681号、同6,083,681号、欧州特許1048975号に記載の化合物が挙げられる。

また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化合物であり、これらについては、特開平11-65021号の段落番号0111～0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特開2000-284399号の式（P）で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号の一般式（II）で表される有機ポリハロゲン化合物、特開2001-31644号および特開2001-33911号に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

【0234】

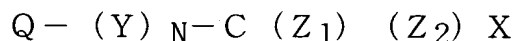
ーポリハロゲン化合物ー

以下、本発明で好ましい有機ポリハロゲン化合物について具体的に説明する。

本発明における好ましいポリハロゲン化合物は下記一般式（H）で表される化合物である。

【0235】

一般式（H）



【0236】

一般式（H）において、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、Nは0または1を表し、Z₁およびZ₂はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子吸引性基を表す。

【0237】

一般式 (H) において、Q は好ましくはハメットの置換基定数 σ_p が正の値をとる電子吸引性基で置換されたフェニル基を表す。ハメットの置換基定数に関しては、JouRnal of Medicinal ChemistRy, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216 等を参考にすることができる。

【0238】

このような電子吸引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子（ σ_p 値：0.06）、塩素原子（ σ_p 値：0.23）、臭素原子（ σ_p 値：0.23）、ヨウ素原子（ σ_p 値：0.18））、トリハロメチル基（トリブロモメチル（ σ_p 値：0.29）、トリクロロメチル（ σ_p 値：0.33）、トリフルオロメチル（ σ_p 値：0.54））、シアノ基（ σ_p 値：0.66）、ニトロ基（ σ_p 値：0.78）、脂肪族スルホニル基（例えば、メタンスルホニル（ σ_p 値：0.72））、アリアルスルホニル基、複素環スルホニル基、脂肪族アシル基（例えば、アセチル（ σ_p 値：0.50））、アリアルアシル基（例えば、ベンゾイル（ σ_p 値：0.43））、複素環アシル基、アルキニル基（例えば、 $C\equiv CH$ （ σ_p 値：0.23））、脂肪族オキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル（ σ_p 値：0.45））、アリアルオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル（ σ_p 値：0.44））、複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基（ σ_p 値：0.36）、スルファモイル基（ σ_p 値：0.57）、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等が挙げられる。 σ_p 値としては好ましくは 0.2～2.0 の範囲で、より好ましくは 0.4 から 1.0 の範囲である。

電子吸引性基として特に好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基で、なかでもカルバモイル基が最も好ましい。

【0239】

X は、好ましくは電子吸引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族スルホニル基、アリアルスルホニル基、複素環スルホニル基、脂肪族アシル基、アリアルアシル基、複素環アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル

基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

Yは、好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ を表し、より好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ であり、特に好ましくは $-SO_2-$ である。
Nは、0または1を表し、好ましくは1である。

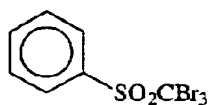
【0240】

以下に本発明における一般式(H)の化合物の具体例を示す。

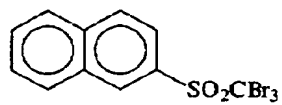
【0241】

【化 25】

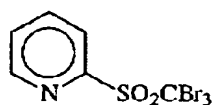
(H-1)



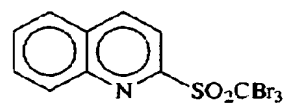
(H-2)



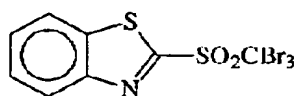
(H-3)



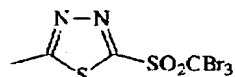
(H-4)



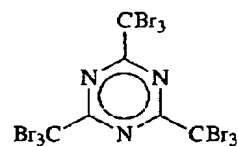
(H-5)



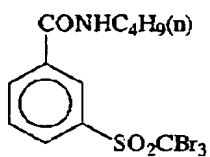
(H-6)



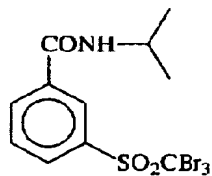
(H-7)



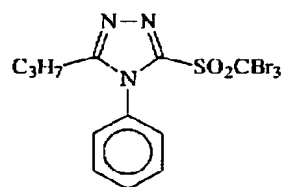
(H-8)



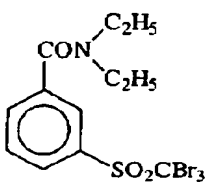
(H-9)



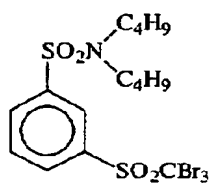
(H-10)



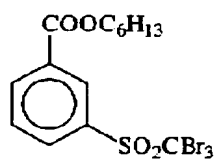
(H-11)



(H-12)



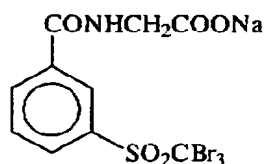
(H-13)



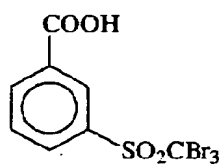
【0242】

【化 26】

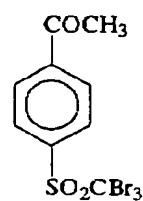
(H-14)



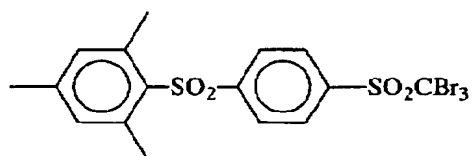
(H-15)



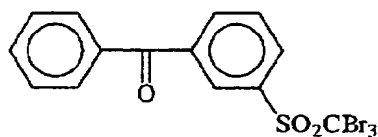
(H-16)



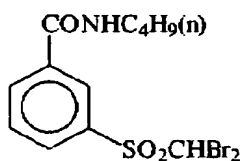
(H-17)



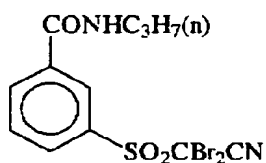
(H-18)



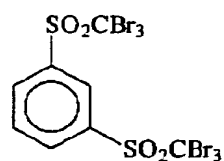
(H-19)



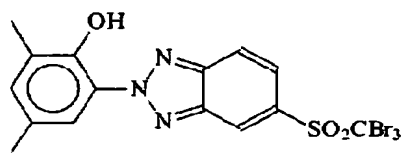
(H-20)



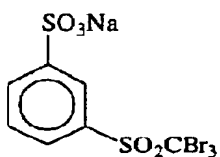
(H-21)



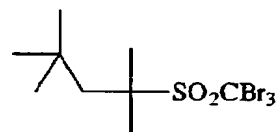
(H-22)



(H-23)



(H-24)



【0243】

本発明における一般式 (H) で表される化合物は、画像形成層の非感光性銀塩 1 mol あたり、 $1 \times 10^{-4} \sim 0.5$ mol の範囲で使用するものが好ましく、より好ましくは $10^{-3} \sim 0.1$ mol の範囲で、さらに好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 0.05$ mol の範囲で使用するものが好ましい。

本発明において、カブリ防止剤を感光材料に含有させる方法としては、前記還

元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。

【0244】

—その他のカブリ防止剤—

その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号段落番号0113の水銀(II)塩、同号段落番号0114の安息香酸類、特開2000-206642号のサリチル酸誘導体、特開2000-221634号の式(S)で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号の一般式(III)で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

【0245】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。

アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。

【0246】

本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1mol当たり 1×10^{-6} mol以上2mol以下が好ましく、 1×10^{-3} mol以上0.5mol以下がさらに好ましい。

【0247】

1-10. その他の添加剤

1) メルカプト、ジスルフィド、およびチオン類

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号の段落番号0067～0069、特開平10-186572号の一般式（I）で表される化合物及びその具体例として段落番号0033～0052、欧州特許公開第0803764A1号の第20ページ第36～56行に記載されている。その中でも特開平9-297367号、特開平9-304875号、特開2001-100358号等に記載されているメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0248】

2) 色調剤

本発明の熱現像感光材料では、色調材の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号の段落番号0054～0055、欧州特許公開第0803764A1号の第21ページ第23～48行、特開2000-356317号や特願2000-187298号に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5、7-ジメトキシフタラジノンおよび2、3-ジヒドロ-1、4-フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸）との組合せ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-（1-ナフチル）フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5、7-ジメトキシフタラジンおよび2、3-ジヒドロフタラジン）が好ましく、特に、沃化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀との組み合わせにおいては、フタラジン類とフタル酸類の組合せが好ましい。

【0249】

本発明における色調剤の添加量としては、有機銀塩1molあたり0.01～0.3molであり、更に好ましくは、0.02～0.2mol、特に好ましくは0.02mol～0.1molである。

【0250】

3) 可塑剤、潤滑剤

本発明における感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号段落番号0117に記載されている。滑り剤については特開平11-84573号段落番号0061-0064や特願平11-106881号段落番号0049-0062に記載されている。

【0251】

4) 染料、顔料

本発明における感光性層には、色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料（例えばC.I.Pigment Blue 60、C.I.Pigment Blue 64、C.I.Pigment Blue 15:6）を用いることができる。これらについてはW098/36322号、特開平10-268465号、同11-338098号等に詳細に記載されている。

【0252】

5) 超硬調化剤

印刷製版用途に適した超硬調画像形成のためには、画像形成層に超硬調化剤を添加することが好ましい。超硬調化剤やその添加方法や量については、特開平11-65021号段落番号0118、特開平11-223898号段落番号0136～0193、特開平2000-284399号の式(H)、式(1)～(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号記載の一般式(III)～(V)の化合物（具体的化合物：化21～化24）、硬調化促進剤については特開平11-65021号段落番号0102、特開平11-223898号段落番号0194～0195に記載されている。

【0253】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1mol当たり5ミリmol以下、さらには1ミリmol以下で含有することが好ましい。

【0254】

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には、五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、

ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げるができる。

【0255】

特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げるができる。 具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。

【0256】

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料 1 m^2 あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、 $0.1 \sim 500\text{ mg/m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 100\text{ mg/m}^2$ がより好ましい。

【0257】

1-12. 層構成

本発明における画像形成層は、1層もしくは複数の層から構成されても良い。1層で構成する場合は、非感光性有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーより成り、必要により色調材剤、被覆助剤および他の補助剤などの追加材料を含むことが出来る。複数の層で構成する場合、第1画像形成層（通常は支持体に隣接した層）に有機銀塩とハロゲン化銀を含み、第2の画像形成層または両層に幾つかの他の成分を含まなければならない。

【0258】

多色感光性熱現像感材の構成は、各色についてこれらの2層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4708928号明細書に記載のように単一層内に全ての成分を含んでいても良い。多色カラー熱現像感光材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4460681号明細書に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0259】

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層に加えて、非感光性層を有することが出来る。非感光性層は、その配置から（1）画像形成層の上（支持体よりも遠い

側)に設けられる表面保護層、(2)複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、(3)画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層、(4)画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。

また、フィルター層(光学フィルターとして作用する層)を設けることが出来、(1)または(2)の層として設けられる。アンチハレーション層は、(3)または(4)の層として感光材料に設けられる。

【0260】

1) 表面保護層

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号段落番号0119~0120、特願2000-171936号に記載されている。

【0261】

本発明における表面保護層のバインダーとしては、ゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール(PVA)を用いる若しくは併用することも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン(例えば新田ゼラチン750)、フタル化ゼラチン(例えば新田ゼラチン801)など使用することができる。

PVAとしては、特開2000-171936号の段落番号0009~0020に記載のものがあげられ、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203(以上、クラレ(株)製の商品名)などが好ましく挙げられる。

保護層(1層当たり)のポリビニルアルコール塗布量(支持体1m²当たり)としては0.3~4.0g/m²が好ましく、0.3~2.0g/m²がより好ましい。

【0262】

2) アンチハレーション層

アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123~0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。本発明の場合は露光レーザーの波長は350 nmから440 nmにピーク波長を持つものであるため、アンチハレーションもこの波長を吸収するような染料を用いることが好ましい。

【0263】

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

【0264】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用するものが好ましい。光学濃度は、0.15～2であることが好ましく0.2～1であることがより好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1 g/m²程度である。

【0265】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

【0266】

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3℃（deg）以上低下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）、2-ナフチルベンゾエート等を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【0267】

3) バック層

本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも 1 層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。

【 0 2 6 8 】

本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくともハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で 3 0 0 ～ 4 5 0 nm に吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特開平2001-100363などに記載されている。

このような着色剤は、通常、 $0.1 \text{ mg/m}^2 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

【 0 2 6 9 】

4) マット剤

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平11-65021号段落番号0126～0127に記載されている。マット剤は感光材料 1 m^2 当たりの塗布量で示した場合、好ましくは $1 \sim 400 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $5 \sim 300 \text{ mg/m}^2$ である。

本発明においてマット剤の形状は定型、不定形のいずれでもよいが好ましくは定型で、球形が好ましく用いられる。平均粒径は $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $1.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2.0 \sim 6.0 \mu\text{m}$ の範囲である。また、サイズ分布の変動係数としては 50% 以下であることが好ましく、より好ましくは 40% 以下、さらに好ましくは、30% 以下である。ここで変動係数とは (粒径の標準偏差) / (粒径の平均値) $\times 100$ で表される値である。また、変動係数が小さいマット剤で平均粒径の比が 3 より大きいも

のを2種併用することも好ましい。

【0270】

また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようにも良いが、ベック平滑度が30秒以上2000秒以下が好ましく、特に40秒以上1500秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格（JIS）P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

【0271】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。

【0272】

5) ポリマーラテックス

特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、表面保護層やバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。

このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート（33.5質量%）／エチルアクリレート（50質量%）／メタクリル酸（16.5質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（47.5質量%）／ブタジエン（47.5質量%）／イタコン酸（5質量%）コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（58.9質量%）／2-エチルヘキシルアクリレート（25.4質量%）／スチレン（8.6質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.1質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（64.0質量%）／スチレン（9.0質量%）／ブチルアクリレート（20.0質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.0質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラ

テックスなどが挙げられる。

【 0 2 7 3 】

さらに、表面保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーテックスの組み合わせ、特願平11-143058号明細書の段落番号0021～0025に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号0027～0028に記載の技術、特願平10-199626号明細書の段落番号0023～0041に記載の技術を適用してもよい。

【 0 2 7 4 】

表面保護層のポリマーテックスの比率は全バインダーの10質量%以上90質量%以下が好ましく、特に20質量%以上80質量%以下が好ましい。

表面保護層（1層当たり）の全バインダー（水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む）塗布量（支持体1m²当たり）としては0.3～5.0g/m²が好ましく、0.3～2.0g/m²がより好ましい。

【 0 2 7 5 】

6) 膜面pH

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面pHが7.0以下であることが好ましく、さらに好ましくは6.6以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。最も好ましいpH範囲は4～6.2の範囲である。

膜面pHの調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。

【 0 2 7 6 】

また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面pHの測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号0123に記載されている。

【 0 2 7 7 】

7) 硬膜剤

本発明における感光性層、保護層、バック層など各層には、硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としてはT.H. James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROC

ESS FOURTH EDITION” (Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977 年刊) 77 頁から 87 頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2、4-ジクロロ-6-ヒドロキシー s-トリアジンナトリウム塩、N、N-エチレンビス (ビニルスルホンアセトアミド)、N、N-プロピレンビス (ビニルスルホンアセトアミド) の他、同書 78 頁など記載の多価金属イオン、米国特許 4, 281, 060 号、特開平 6-208193 号などのポリイソシアネート類、米国特許 4, 791, 042 号などのエポキシ化合物類、特開昭 62-89048 号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【 0 2 7 8 】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する 1 8 0 分前から直前、好ましくは 6 0 分前から 1 0 秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法や N. Harnby、M. F. Edwards、A. W. Nienow 著、高橋幸司訳 “液体混合技術” (日刊工業新聞社刊、1989 年) の第 8 章などに記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【 0 2 7 9 】

8) 界面活性剤

本発明に適用できる界面活性剤については、特開平 11-65021 号段落番号 0132 に記載されている。

本発明においてはフッ素系の界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系界面活性剤の具体例は特開平 10-197985 号、特開 2000-19680 号、特開 2000-214554 号等に記載された化合物が挙げられる。また、特開平 9-281636 号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明においては特願 2000-206560 号、特願 2001-203462 号、特願 2001-242357 号および特願 2001-264110 号記載のフッ素系界面活性剤の使用が好ましい。特に特願 2001-242357 号および特願 2001-264110 号記載のフッ素系界面活性剤は水系の塗布液で塗布製造を行う場合、帯電調整能力、塗布面状の安定性、スベリ性の点で好ましく、特願 2001-264110 記載のフ

ッ素系界面活性剤は帯電調整能力が高く使用量が少なくて済むという点で最も好ましい。

【0280】

本発明においてフッ素系界面活性剤は乳剤面、バック面のいずれにも使用することが出来、両方の面に使用することが好ましい。また、前述の金属酸化物を含む導電層と組み合わせて使用することが特に好ましい。この場合には導電層を有する面のフッ素系界面活性剤の使用量を低減もしくは除去しても十分な性能が得られる。

【0281】

フッ素系界面活性剤の好ましい使用量は乳剤面、バック面それぞれに $0.1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ の範囲で、より好ましくは $0.3 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ の範囲、さらに好ましくは $1 \sim 10 \text{ mg/m}^2$ の範囲である。特に特願2001-264110明細書記載のフッ素系界面活性剤は効果が大きく、 $0.01 \sim 10 \text{ mg/m}^2$ の範囲が好ましく、 $0.1 \sim 5 \text{ mg/m}^2$ の範囲がより好ましい。

【0282】

9) 帯電防止剤

また、本発明では、公知の種類の金属酸化物あるいは導電性ポリマーなどの導電性材料を含む帯電防止剤層を有しても良い。好ましい導電性材料は金属酸化物中に酸素欠陥、異種金属原子を導入して導電性を高めた金属酸化物が好ましく用いられる。

金属酸化物の例としては ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 が好ましく、 ZnO に対しては Al 、 In の添加、 SnO_2 に対しては Sb 、 Nb 、 P 、ハロゲン元素等の添加、 TiO_2 に対しては Nb 、 Ta 等の添加が好ましい。特に Sb を添加した SbO_2 が好ましい。

異種原子の添加量は $0.01 \sim 30 \text{ mol\%}$ の範囲が好ましく、 0.1 から 10 mol\% の範囲がより好ましい。金属酸化物の形状は球状、針状、板状いずれでもよいが、導電性付与の効果の点で長軸／単軸比が 2.0 以上、好ましくは $3.0 \sim 50$ の針状粒子がよい。

金属酸化物の使用量は好ましくは $1 \text{ mg/m}^2 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ の範囲で、

より好ましくは $10 \text{ mg/m}^2 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ の範囲、さらに好ましくは $20 \text{ mg/m}^2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ の範囲である。

帯電防止層は画像形成層側とバック層側のいずれに設置しても良く、また、前述の下塗り層、バック層、あるいは保護層などと兼ねても良く、また別途設けても良い。好ましくは、支持体とバック層との間に設置される。帯電防止層については、特開平11-65021号公報の段落番号[0135]、特開昭56-62646号公報、同56-120519号公報、特開平11-84573号公報の段落番号0040-0051、米国特許第5,575,957号明細書、特開平11-223898号公報の段落番号0078-0084、同7-295146号公報、同11-223901号公報に記載の技術を適用することが出来る。

【0283】

10) 支持体

透明支持体としては、二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、 $130 \sim 185^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。具体的な支持体の例は、11-65021号公報の段落番号0134に記載されている。

支持体には、特開平11-84574号の水溶性ポリエステル、同10-186565号のストレッチタジエン共重合体、特開2000-39684号や特願平11-106881号段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。

本発明の熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

【0284】

11) その他の添加剤等

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてW098/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号等を参考にすることができる。また、カラー画像

を得る方法については特開平11-65021号公報の段落番号0136に記載されている。

【0 2 8 5】

1 2) 塗布液の調整、粘度特性

本発明における画像形成層塗布液の調製温度は、3 0℃以上 6 5℃以下がよく、さらに好ましい温度は3 5℃以上 6 0℃未満、より好ましい温度は3 5℃以上 5 5℃以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が3 0℃以上 6 5℃以下で維持されることが好ましい。

【0 2 8 6】

本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。この技術については特開平11-52509号を参考にすることができる。

本発明における有機銀塩含有層塗布液は剪断速度 0.1 S^{-1} における粘度は $400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $100,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $20,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である。また、剪断速度 1000 S^{-1} においては $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $80 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である。

【0 2 8 7】

1 3) 塗布方式

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Petert M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に

被覆することができる。

【 0 2 8 8 】

1 4) その他の利用できる技術

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、W098/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号、特願2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

【 0 2 8 9 】

2. 画像形成方法

本発明の熱現像感光材料に適用される画像形成方法としては、上記した熱現像感光材料を

350～450nmに発光ピークを有する半導体レーザーを光源に用いて露光することが好ましい。

【 0 2 9 0 】

2-1. 露光

本発明の感光材料は、1mW/mm²以上の高照度の光での短時間露光でその

特性を発揮する。このような高照度で露光を行うと、本願の高沃度ハロゲン化銀乳剤と非感光性有機銀塩を含む熱現像材料においても十分な感度を得ることができる。即ち、低照度露光に比べ、本願の高照度露光では高感度を得ることができる。

本発明における照度としては、 1 mW/mm^2 以上であるが、より好ましくはその照度は 2 mW/mm^2 以上 50 W/mm^2 以下であり、さらに好ましくは 10 mW/mm^2 以上 50 W/mm^2 以下である。

【0291】

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としては、レーザー光が好ましい。

本発明にこのましく用いられるレーザー光としては、ガスレーザー（AR⁺、KR）、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。さらに好ましくは青～紫発光の半導体レーザー、さらに好ましくは波長 $350\text{ nm} \sim 450\text{ nm}$ に発光ピーク強度を有する半導体レーザー、特に好ましくは波長 $390\text{ nm} \sim 430\text{ nm}$ に発光ピーク強度を有する半導体レーザーである。

青～紫発光の高出力半導体レーザーとしては日亜化学のNLHV3000E半導体レーザーを挙げることができる。出力 35 mW 、波長 405 nm のものが公開されており、この様なレーザー光を使用することで、本発明で特に好ましい波長である $390\text{ nm} \sim 430\text{ nm}$ の高照度光を得ることができる。

【0292】

2-2. 熱現像

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては $80 \sim 250^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $100 \sim 140^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $110 \sim 130^\circ\text{C}$ である。現像時間としては $1 \sim 60$ 秒が好ましく、より好ましくは $3 \sim 30$ 秒、さらに好ましくは $5 \sim 25$ 秒、 $7 \sim 15$ 秒が特に好ましい。

【0293】

熱現像の方式としてはドラム型ヒータ、プレート型ヒータのいずれを使用して

もよいが、プレートヒータ方式がより好ましい。プレートヒータ方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。

例えば、独立に温度制御できる4組のプレートヒータを使用し、それぞれ112℃、119℃、121℃、120℃になるように制御する例が挙げられる。このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることによる熱現像感光材料の支持体形状の変化を抑えることもできる。

【0294】

このような方法は特開昭54-30032号公報にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を抑えることも出来る。

【0295】

3. 包装材料

本発明の感光材料は、生保存時の写真性能の変動を抑えるため、もしくはカール、巻癖などを改良するために、酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料で包装することが好ましい。

酸素透過率は25℃で $50\text{ ml} / \text{atm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10\text{ ml} / \text{atm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、さらに好ましくは $1.0\text{ ml} / \text{atm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。水分透過率は $10\text{ g} / \text{atm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\text{ g} / \text{atm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、さらに好ましくは $1\text{ g} / \text{atm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。

該酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料の具体例としては、たとえば特開平8-254793号。特開2000-206653号明細書に記載されている包装材料である。

【0296】

4. システム

露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP Lを挙げることができる。

FM-DP Lに関しては、Fuji Medical Review No.8, page 39～55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像感光材料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもない。また、DICOM規格に適應したネットワークシステムとして富士フイルムメディカル（株）が提案した「AD Network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0297】

5. 本発明の用途

本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【0298】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0299】

【実施例1】

1-1. PET支持体の作製 (製膜)

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロルエタン=6/4(重量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で熔融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175 μ mになるような厚みの未延伸フィルムを作成した

。

【0300】

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm²で巻き取り、厚み175μmのロールを得た。

【0301】

(表面コロナ処理)

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV・A・分/m²の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

。

【0302】

1-2. 下塗り支持体の作製

(1) 下塗層塗布液の作成例

処方① (感光層側下塗り層用)

高松油脂 (株) 製ペスレジンA-520 (30質量%溶液)	59g
ポリエチレングリコールモノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数=8.5) 10質量%溶液	5.4g
綜研化学(株)製MP-1000(ポリマー微粒子、平均粒径0.4μm)	0.91g
蒸留水	935ml

【0303】

処方② (バック面第1層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス (固形分40質量%、スチレン/ブタジエン重量比=68/32)	158g
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-	20g
トリアジンナトリウム塩 8質量%水溶液	

ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
蒸留水	854ml

【0304】

処方③ (バック面側第2層用)

SnO ₂ /SbO (9/1質量比、平均粒径0.038 μ m、17質量%分散物)	84g
ゼラチン (10質量%水溶液)	89.2g
信越化学(株)製 メトロースTC-5(2質量%水溶液)	8.6g
綜研化学(株)製 MP-1000	0.01g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
NaOH (1質量%)	6ml
プロキセル (ICI社製)	1ml
蒸留水	805ml

【0305】

上記厚さ175 μ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面(感光性層面)に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウエット塗布量が6.6ml/m²(片面当たり)になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウエット塗布量が5.7ml/m²になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウエット塗布量が7.7ml/m²になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【0306】

(バック面塗布液の調製)

(ハレーション防止層塗布液の調製)

ゼラチン60g、ポリアクリルアミド24.5g、1mol/lの水酸化ナトリウム2.2g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ8 μ m、粒径標準偏差0.4)2.4g、ベンゾイソチアゾリノン0.08g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.3g、青色染料化合物-1を0.21g、黄色染料化合物-1を0.15g、アクリル酸/エチルアクリレート共重合ラテックス(共重合比5/95)8.3gを混合

し、水にて全体を 818ml とし、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0307】

(バック面保護層塗布液の調製)

容器を40℃に保温し、ゼラチン40g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.5g、ベンゾイソチアゾリノン35mg、1mol/lの苛性6.8g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム0.5g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.27g、フッ素系界面活性剤(F-1)2%水溶液を5.4m、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体(共重合重量比5/95)6.0g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)2.0gを混合し、水で1000mlとしてバック面保護層塗布液とした。

【0308】

1-3. 画像形成層、中間層、および表面保護層

1-3-1. 塗布用材料の準備

ハロゲン化銀乳剤の調製

《ハロゲン化銀乳剤1の調製》

蒸留水1420mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに0.5ml濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン36.7gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、30℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム15.3gと沃化カリウム0.8gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンゾイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。

さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加えて317.5mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム44.2gと沃化カリウム2.2gを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で20分間掛けて全量添加し、溶液DはpAg8.1に維持しながらコントロールダブルジェット(CDJ)法で添加した。銀1mol当たり 1×10^{-4} molになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。

また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1mol当たり 3×10^{-4} mol全量添加した。濃度0.5mol/Lの硫酸を用いてpH3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行った。

1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpHを5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を調製した。

【0309】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1molに対して 7.6×10^{-5} mol加え、さらに5分後にテルル増感剤Cをメタノール溶液で銀1mol当たり 2.9×10^{-4} mol加えて91分間熟成した。

N,N'-ジヒドロキシーN''-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1mol当たり 4.8×10^{-3} mol及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1molに対して 5.4×10^{-3} mol添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作成した。

【0310】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.040 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数18%の純沃化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。

【0311】

《塗布液用混合乳剤の調製》

ハロゲン化銀乳剤1を溶解し、ベンゾチアゾリウムヨードイドを1質量%水溶液にて銀1mol当たり 7×10^{-3} mol添加した。さらに塗布液用混合乳剤1kgあたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水した。

【0312】

《ハロゲン化銀乳剤2の調整》

蒸留水 1420 ml に 1 質量% ヨウ化カリウム溶液 4.3 ml を加え、さらに 0.5 mol/L 濃度の硫酸を 3.5 ml、フタル化ゼラチン 36.7 g を添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、42℃ に液温を保ち、硝酸銀 22.22 g に蒸留水を加え 195.6 ml に希釈した溶液 A とヨウ化カリウム 21.8 g を蒸留水にて容量 218 ml に希釈した溶液 B を一定流量で 9 分間かけて全量添加した。その後、3.5 質量% の過酸化水素水溶液を 10 ml 添加し、さらにベンゾイミダゾールの 10 質量% 水溶液を 10.8 ml 添加した。

【0313】

さらに、硝酸銀 51.86 g に蒸留水を加えて 317.5 ml に希釈した溶液 C とヨウ化カリウム 60 g を蒸留水にて容量 600 ml に希釈した溶液 D を、溶液 C は一定流量で 120 分間かけて全量添加し、溶液 D は pAg を 8.1 に維持しながらコントロールドダブルジェット法で添加した。銀 1 モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム (III) 酸カリウム塩を溶液 C および溶液 D を添加しはじめてから 10 分後に全量添加した。また、溶液 C の添加終了の 5 秒後に六シアン化鉄 (II) カリウム水溶液を銀 1 モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5 mol/L 濃度の硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1 mol/L 濃度の水酸化ナトリウムを用いて pH 5.9 に調整し、pAg 8.0 のハロゲン化銀分散物を作成した。

【0314】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら 38℃ に維持して、0.34 質量% の 1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を 5 ml 加え、47℃ に昇温した。昇温の 20 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀 1 モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに 5 分後にテルル増感剤 B をメタノール溶液で銀 1 モル当たり 2.9×10^{-4} モル加えて 91 分間熟成した。

N、N'-ジヒドロキシー-N''-ジエチルメラミンの 0.8 質量% メタノール溶液 1.3 ml を加え、さらに 4 分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀 1 モル当たり 4.8×10^{-3} モル及び 1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶

液で銀 1 モルに対して 5.4×10^{-3} モル添加して、ハロゲン化銀乳剤 1 を作製した。

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.040 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 18% の純ヨウ化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。

【0315】

《ハロゲン化銀乳剤 3 の調製》

反応溶液の温度を 27°C に変更したこと以外はハロゲン化銀乳剤 2 と全く同様にしてハロゲン化銀乳剤 4 を作成した。

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.022 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 17% の純ヨウ化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。

【0316】

《塗布液用混合乳剤 A の調製》

ハロゲン化銀乳剤 2 とハロゲン化銀乳剤 3 と銀モル比として 4 : 6 になる量を溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを 1 質量% 水溶液にて銀 1 モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤 1 kg あたりハロゲン化銀の含有量が銀として 38.2 g となるように加水し、塗布液用混合乳剤 1 kg あたり 0.34 g となるように 1-(3-メチルウレイド)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩を添加した。

さらに「1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子もしくはそれ以上の電子を放出し得る化合物」として、化合物 2 と 20 と 26 をそれぞれハロゲン化銀の銀 1 モル当たり 2×10^{-3} モルになる量を添加した。

【0317】

2) 脂肪酸銀分散物の調製

＜再結晶ベヘン酸の調製＞

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名 Edenor C22-85R）100Kg を、1200Kg のイソプロピルアルコールにまぜ、 50°C で溶解し、 $10 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した後、 30°C まで、冷却し、再結晶を行った。再結晶をする際の、冷却スピードは、 $3^{\circ}\text{C}/\text{時間}$

にコントロールした。得られた結晶を遠心濾過し、100Kgのイソプルピルアルコールでかけ洗いを実施した後、乾燥を行った。得られた結晶をエステル化してGC-FID測定をしたところ、ベヘン酸含有率は96%、それ以外にリグノセリン酸が2%、アラキジン酸が2%、エルカ酸0.001%含まれていた。

<脂肪酸銀分散物の調製>

再結晶ベヘン酸88Kg、蒸留水422L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、 α -ブチルアルコール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L (pH4.0) を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lの α -ブチルアルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0318】

ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30\mu\text{S/cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【0319】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均

値で $a=0.21\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.4\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比2.1、球相当径の変動係数11%の結晶であった。(a, b, cは本文の規定)

【0 3 2 0】

乾燥固形分260Kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）19.3Kgおよび水を添加し、全体量を1000Kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

【0 3 2 1】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を $1150\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで 18°C の分散温度に設定した。

【0 3 2 2】

3) 還元剤分散物の調製

《還元剤-1分散物の調製》

還元剤-1（2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)）10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポバールMP203）の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2：アイメックス(株)製)にて3時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を 60°C で5時間加熱処理し、還元剤-1分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.4\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0 3 2 3】

《還元剤-2分散物の調製》

還元剤—2 (6,6'-ジ-t-ブチル-4,4'-ジメチル-2,2'-ブチリデンジフェノール) 10Kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製、ポバールMP203) の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で1時間加熱した後、引き続いてさらに80℃で1時間加熱処理し、還元剤—2分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径 $0.50\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.6\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0324】

4) 水素結合性化合物分散物の調製

《水素結合性化合物—1分散物の調製》

水素結合性化合物—1 (トリ(4-t-ブチルフェニル)ホスフィンオキシド) 10Kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製、ポバールMP203) の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて4時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて水素結合性化合物の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で1時間加熱した後、引き続いてさらに80℃で1時間加温し、水素結合性化合物—1分散物を得た。こうして得た水素結合性化合物分散物に含まれる水素結合性化合物粒子はメジアン径 $0.45\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.3\mu\text{m}$ 以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0325】

5) 現像促進剤分散物、色調調整剤分散物の調製

《現像促進剤—1分散物の調製》

現像促進剤－１を10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポバールMP203）の10質量％水溶液20Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて現像促進剤の濃度が20質量％になるように調製し、現像促進剤－１分散物を得た。こうして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径 $0.48\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.4\mu\text{m}$ 以下であった。得られた現像促進剤分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0326】

《現像促進剤－２及び色調調整剤－１分散物》

現像促進剤－２および色調調整剤－１の固体分散物についても現像促進剤－１と同様の方法により分散し、それぞれ20質量％、15質量％の分散液を得た。

【0327】

6) ポリハロゲン化合物分散物の調製

《有機ポリハロゲン化合物－１分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物－１（トリブロモメタンスルホンルベンゼン）10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製ポバールMP203）の20質量％水溶液10Kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量％水溶液0.4Kgと、水14Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量％になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物－１分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0328】

《有機ポリハロゲン化合物—2分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物—2 (N-ブチル-3-トリブロモメタンスルホニルベンゾアミド) 10Kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製ポバールMP203) の10質量%水溶液20Kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量%になるように調製した。この分散液を40℃で5時間加温し、有機ポリハロゲン化合物—2分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.3\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0329】

7) フタラジン化合物溶液の調

《フタラジン化合物—1溶液の調製》

8Kgのクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57Kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15Kgとフタラジン化合物—1 (6-イソプロピルフタラジン) の70質量%水溶液14.28Kgを添加し、フタラジン化合物—1の5質量%溶液を調製した。

【0330】

8) メルカプト化合物の調製

《メルカプト化合物—1水溶液の調製》

メルカプト化合物—1 (1-(3-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩) 7gを水993gに溶解し、0.7質量%の水溶液とした。

【0331】

《メルカプト化合物—2水溶液の調製》

メルカプト化合物—2 (1-(3-メチルウレイド)-5-メルカプトテトラ

ゾールナトリウム塩) 20 g を水 980 g に溶解し、2.0 質量 % の水溶液とした。

【 0 3 3 2 】

9) S - 1 および S - 2 水溶液の調製

≪ S - 1 水溶液の調製 ≫

化合物 S - 1 の 5 g を水 9 9 5 g に溶解し、0. 5 質量 % の水溶液とした。

≪ S - 2 水溶液の調製 ≫

化合物 S - 2 の 5 g を水 9 9 5 g に溶解し、0. 5 質量 % の水溶液とした。

【 0 3 3 3 】

1 0) 顔料 - 1 分散物の調製

≪ 顔料 - 1 分散物の調製 ≫

C. I. Pigment Blue 60 を 64 g と花王 (株) 製 デモール N を 6. 4 g に水 250 g を添加し良く混合してスラリーとした。平均直径 0. 5 mm のジルコニアビーズ 800 g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機 (1/4 G サンドグライNDER ミル : アイメックス (株) 製) にて 25 時間分散し、水を加えて顔料の濃度が 5 質量 % になるように調製して顔料 - 1 分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 0. 21 μ m であった。

【 0 3 3 4 】

1 1) S B R ラテックス液の調製

≪ S B R ラテックス液の調製 ≫

S B R ラテックスは以下により調整した。

ガスモノマー反応装置 (耐圧硝子工業 (株) 製 T A S - 2 J 型) の重合釜に、蒸留水 2 8 7 g、界面活性剤 (パイオニン A - 4 3 - S (竹本油脂 (株) 製) : 固形分 4 8. 5 %) 7. 7 3 g、1 m o l / リットル N a O H 1 4. 0 6 m l、エチレンジアミン 4 酢酸 4 ナトリウム塩 0. 1 5 g、スチレン 2 5 5 g、アクリル酸 1 1. 2 5 g、t e r t - d e c i l m e r c a p t a n 3. 0 g を入れ、反応容器を密閉し攪拌速度 2 0 0 r p m で攪拌した。真空ポンプで脱気し窒素ガス置換を数回繰返した後に、1, 3 - b u t a d i e n 1 0 8. 7 5 g を圧入して内温 6 0 $^{\circ}$ C まで昇温した。ここに過硫酸アンモニウム 1. 8 7 5 g を水 5 0 m l に溶解した液を添加し、そのまま 5 時間攪拌した。さらに 9 0 $^{\circ}$ C に昇温して 3 時間攪拌し、反応終了

後内温が室温になるまで下げた後、1mol/リットルのNaOHとNH₄OHを用いてNa⁺イオン：NH₄⁺イオン=1：5.3（モル比）になるように添加処理し、pH8.4に調整した。その後、孔径1.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納し、SBRラテックスを774.7g得た。イオンクロマトグラフィーによりハロゲンイオンを測定したところ、塩化物イオン濃度3ppmであった。高速液体クロマトグラフィーによりキレート剤の濃度を測定した結果、145ppmであった。

【0335】

上記ラテックスは平均粒径90nm、T_g=17℃、固形分濃度44質量%、25℃60%RHにおける平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.80mS/cm（イオン伝導度の測定は東亜電波工業（株）製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液（44質量%）を25℃にて測定）、pH8.4

T_gの異なるSBRラテックスはスチレン、ブタジエンの比率を適宜変更し、同様の方法により調整できる。

【0336】

1-3-2. 塗布液の調整

1) 乳剤層（感光性層）塗布液-1の調製

上記で得た脂肪酸銀分散物1000g、水276mlに顔料-1分散物、有機ポリハロゲン化合物-1分散物、有機ポリハロゲン化合物-2分散物、フタラジン化合物-1溶液、SBRラテックス（T_g:17℃）液、還元剤-1分散物、還元剤-2分散物、水素結合性化合物-1分散物、現像促進剤-1分散物、現像促進剤-2分散物、色調調整剤-1分散物、メルカプト化合物-1水溶液、メルカプト化合物-2水溶液、添加剤S-1水溶液、添加剤S-2水溶液を順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤Aを添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0337】

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃（No.1ローター、60rpm）で25[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメータ

ーを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ242、65、48、26、20[mPa・s]であった。

塗布液中のジルコニウム量は銀 1 g あたり 0.52 mg であった。

【0338】

2) 乳剤面中間層塗布液の調製

ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)1000g、顔料-1分散物272g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス19質量%液4200 mlにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を27ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を135ml、総量10000gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、9.1ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で58[mPa・s]であった。

【0339】

3) 乳剤面保護層第1層塗布液の調製

イナートゼラチン64 gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス19.0質量%液112g、フタル酸の15質量%メタノール溶液を30ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で20[mPa・s]であった。

【0340】

4) 乳剤面保護層第2層塗布液の調製

イナートゼラチン80 gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比64/9/20/5/2）ラテックス27.5質量%液102g、フッ素系界面活性剤（F-1）の2質量%溶液を5.4ml、フッ素系界面活性剤（F-2）の2質量%水溶液を5.4 ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ ）4 g、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ ）21 g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、 0.5mol/L 濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445 mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、 8.3ml/m^2 になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計 40°C （No.1ローター, 60rpm）で $1.9\text{ [mPa}\cdot\text{s]}$ であった。

【0341】

1-4. 熱現像感光材料-1～12の作製

《熱現像感光材料-1～6の作製》

上記下塗り支持体のバック面側に、アンチハレーション層塗布液をゼラチン塗布量が 0.88 g/m^2 となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が 1.2 g/m^2 となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した。

【0342】

バック面と反対の面に下塗り面から乳剤層、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。このとき、乳剤層と中間層は 31°C に、保護層第一層は 36°C に、保護層第二層は 37°C に温度調整した。

乳剤層の各化合物の塗布量（ g/m^2 ）は以下の通りである。

【0343】

乳剤層の各化合物の塗布量（ g/m^2 ）は以下の通りである。

ベヘン酸銀	5.27
顔料(C.I.Pigment Blue 60)	0.036

ポリハロゲン化合物-1	0.09
ポリハロゲン化合物-2	0.14
フタラジン化合物-1	0.18
SBRラテックス	9.43
還元剤-1	0.55
還元剤-2	0.22
水素結合性化合物-1	0.28
現像促進剤-1	0.025
現像促進剤-2	0.020
色調調整剤-1	0.008
メルカプト化合物-1	0.002
メルカプト化合物-2	0.006
添加剤S-1	0.001
添加剤S-2	0.002
ハロゲン化銀 (Agとして) (ハロゲン化銀塗布量は、熱現像感光材料1 ～6について各々表1のようにした。)	

【0344】

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

支持体は塗布前にイオン風にて除電し、塗布はスピード160m/minで行った。塗布乾燥条件は各試料に対して以下の範囲で調整し、もっとも安定した面状が得られる条件に設定した。

コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10～0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196～882Pa低く設定した。

引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10～20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23～45℃、湿球温度15～21℃の乾燥風で乾燥させた。

乾燥後、25℃で湿度40～60%RHで調湿した後、膜面を70～90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

【0345】

作製された熱現像感光材料のマット度はバック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、感光層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

以上の様にして、熱現像感光材料-1~6を得た。

【0346】。

《熱現像感光材料-7~12の作製》

熱現像感光材料-1~6の作製において、ハロゲン化銀乳剤1のかわりに塗布用混合乳剤Aを用いた以外は同様にして、ただし、ハロゲン化銀塗布量については各々表1に記載した量にして、熱現像感光材料7~12を作製した。

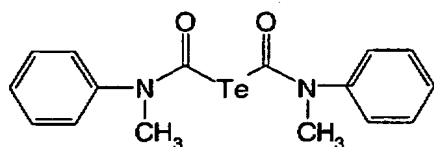
【0347】

以下に本発明の実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

【0348】

【化27】

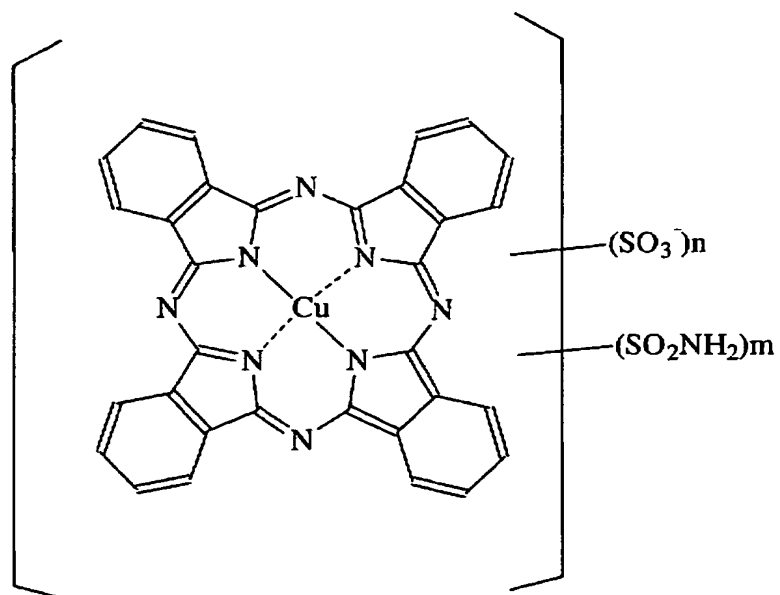
テルル増感剤C



【0349】

【化 28】

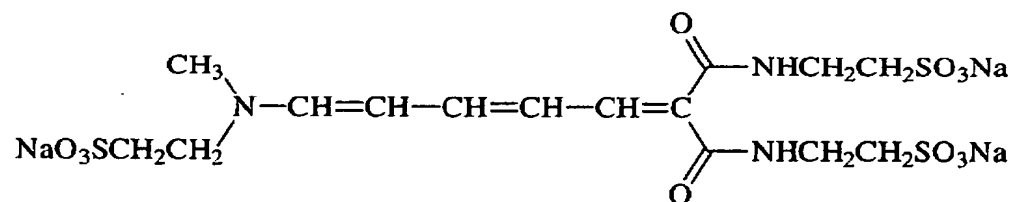
青色染料化合物-1



$$n = 1 \sim 3$$

$$m = 1 \sim 3$$

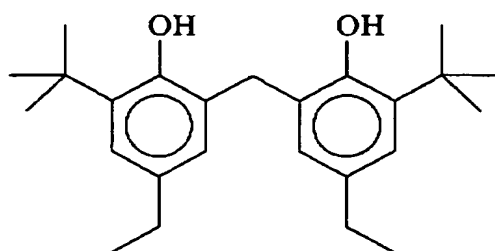
黄色染料化合物-1



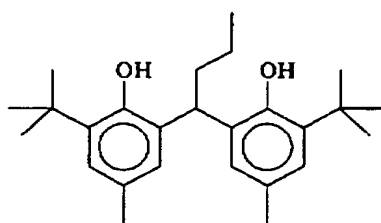
【0350】

【化 29】

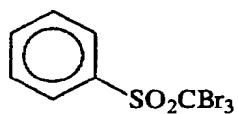
(還元剤-1)



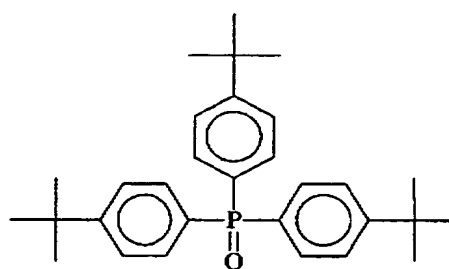
(還元剤-2)



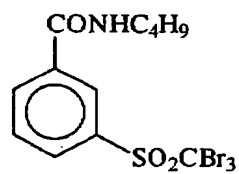
(ポリハロゲン化合物-1)



(水素結合性化合物-1)



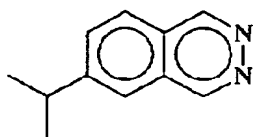
(ポリハロゲン化合物-2)



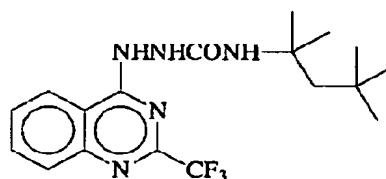
【0351】

【化 30】

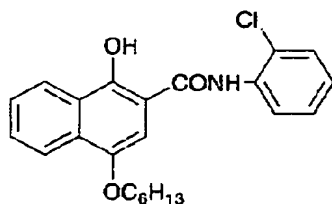
(フタラジン化合物-1)



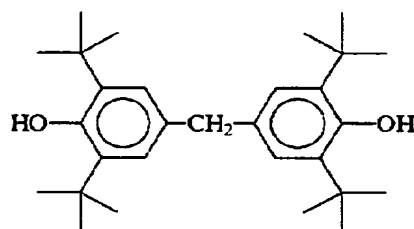
(現像促進剤-1)



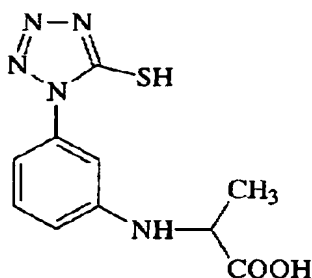
(現像促進剤-2)



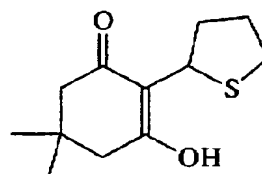
(色調調整剤-1)



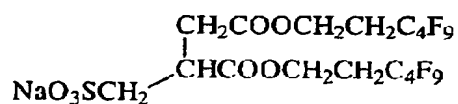
(S-1)



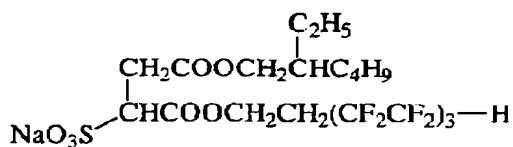
(S-2)



(F-1)



(F-2)



【0352】

1-5. 熱現像感光材料 1~12 の評価

上記の様にして得られた熱現像感光材料 1~12 の各試料を以下の様にして評価を行った。

(感光材料の露光)

熱現像感光材料 1~12 の各試料は以下の様にして露光処理を行った。

富士メディカルドライレーザイメージャーFM-DPLの露光部に於いて半導体レーザ光源に日亜化学工業のNLHV3000E半導体レーザを実装し、ビーム径を約 $100\mu\text{m}$ にしぼった。レーザ光の感光材料面照度を0および $1\sim 1000\text{mW}/\text{mm}^2$ の間で変化させて 10^{-6} 秒で感材の露光を行った。レーザ光の発光波長は 405nm であった。

【0353】

(感光材料の熱現像処理)

露光された感材は以下の様にして熱現像処理を行った。

富士メディカルドライレーザイメージャーFM-DPLの熱現像部において、4枚あるパネルヒーターは 112°C — 115°C — 119°C — 123°C に設定し、フィルム搬送速度を速めることによって合計熱現像時間が13秒、14秒、15秒になるように熱現像を行った。

【0354】

(試料の評価)

得られた画像を濃度計に濃度測定し露光量の対数に対する濃度の特性曲線を作成した。濃度2の光学濃度が得られる露光量の逆数を感度とし、表1では各感光材料において熱現像時間が14秒の時の感度を100として、熱現像時間が13秒および15秒の場合の感度を相対値で表した。13秒、14秒、15秒での感度値の比が1に近いほどばらつきが小さく、好ましい。

また、各々の現像試料について、国際照明委員会(CIE)のCIELAB表色系での L^* 、 a^* 、 b^* をJIS Z 8719の規定に従い分光測色型濃度計により試験光F5(昼光色)での値として求めた。熱現像時間が14秒の場合と、熱現像時間が13秒および15秒の場合の色差を式(E)から算出して、中間濃度部($D=1.5$)での値を表1に記載した。色調保存性については、現像直後と 40°C 40%RH遮光環境で1d保存した後の色差を上と同様にし、算出し、表1に記載した。

【0355】

試料1および試料2の色差を次の式(E)で表す。

式(E)

$$\Delta E = [(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2]^{1/2}$$

ここで、 L_1^* 、 a_1^* 、 b_1^* および L_2^* 、 a_2^* 、 b_2^* は試料1および2のCIE L A B空間におけるメトリック明度および色相と再度に関する量（色座標）を表す。

結果を表1に示す。

【0356】

【表1】

No.	ハロゲン化銀組成	平均粒子サイズ [nm]	AgX塗布銀量 [g/m ²]	現像時間に対する感度			現像時間に対する色差(ΔE)		色調保存性 (ΔE)	備考
				13秒	14秒	15秒	13秒	15秒	1d	
1	AgBr96.5I3.5	29nm	0.007	92	100	107	0.69	0.58	0.97	比較例
2	AgBr96.5I3.5	29nm	0.01	93	100	107	0.74	0.59	1.03	比較例
3	AgBr96.5I3.5	29nm	0.04	93	100	106	0.77	0.62	1.01	比較例
4	AgBr96.5I3.5	29nm	0.1	93	100	106	0.79	0.63	1.01	比較例
5	AgBr96.5I3.5	29nm	0.4	92	100	107	0.84	0.61	1.02	比較例
6	AgBr96.5I3.5	29nm	0.5	92	100	108	0.81	0.56	1.10	比較例
7	AgI100	29nm	0.007	99	100	100	0.29	0.31	0.54	本発明
8	AgI100	29nm	0.01	98	100	101	0.34	0.38	0.64	本発明
9	AgI100	29nm	0.04	98	100	101	0.37	0.41	0.74	本発明
10	AgI100	29nm	0.1	97	100	102	0.41	0.44	0.87	本発明
11	AgI100	29nm	0.4	95	100	103	0.47	0.51	1.02	本発明
12	AgI100	29nm	0.5	92	100	107	0.84	0.74	1.13	比較例

【0357】

表1に示されるように、高沃化銀感材は沃臭化銀感材と異なり、ハロゲン化銀塗布量を少なくすることにより、現像時間による感度および色調のばらつきが低減し、更に色調の保存性も改良することが見て取れる。

【0358】

【発明の効果】

本発明により、高沃化銀含有ハロゲン化銀を用いた感光材料において、現像時

間による感度および色調のばらつきが小さく、色調の保存性も良好な画像形成材料を提供することができる。

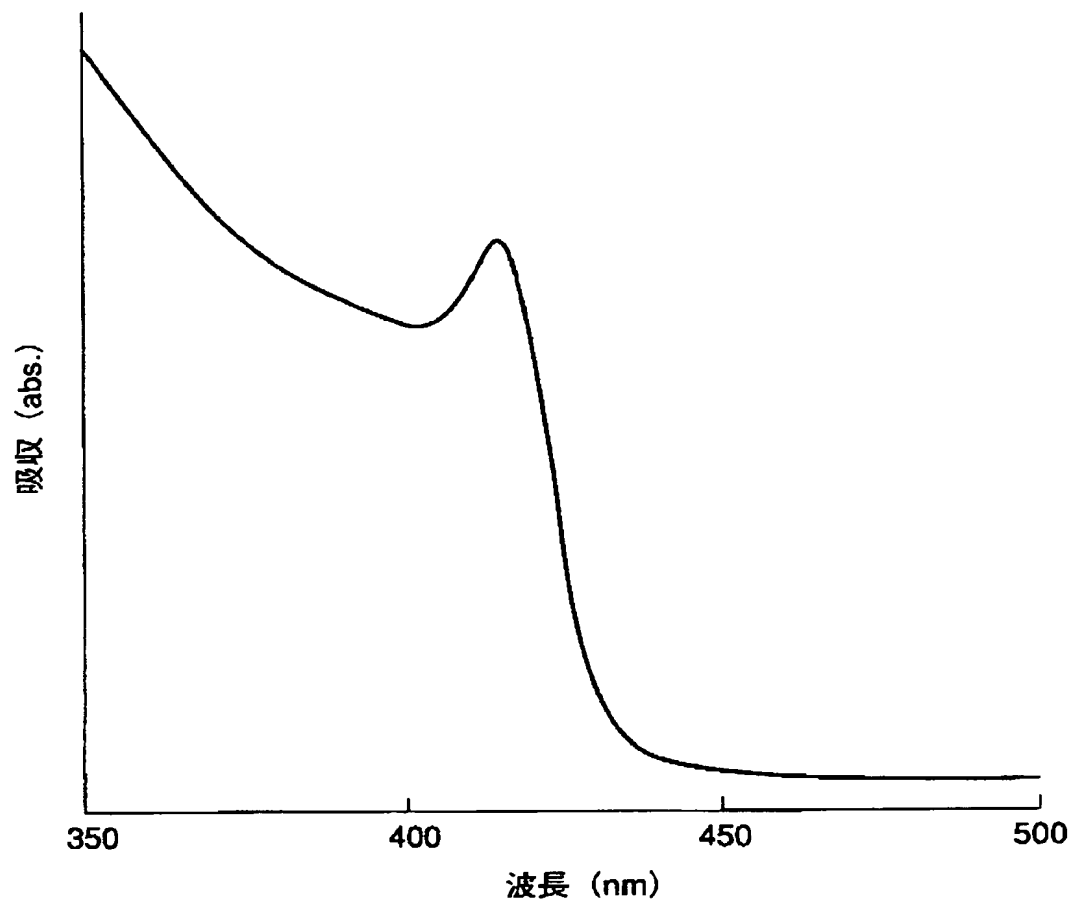
【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明で好ましく用いられる沃化銀乳剤の光吸収を示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、高沃化銀含有ハロゲン化銀を用いた感光材料において、現像時間による感度および色調のばらつきが小さく、色調の保存性も良好な画像形成材料を提供することである。

【解決手段】 支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤およびバインダーを含有する熱現像感光材料であって、前記感光性ハロゲン化銀の総沃化銀含有率が40mol%以上100mol%以下であり、かつ、前記感光性ハロゲン化銀の塗布量が銀量として0.0005g/m²以上0.4g/m²以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 2 7 9 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社